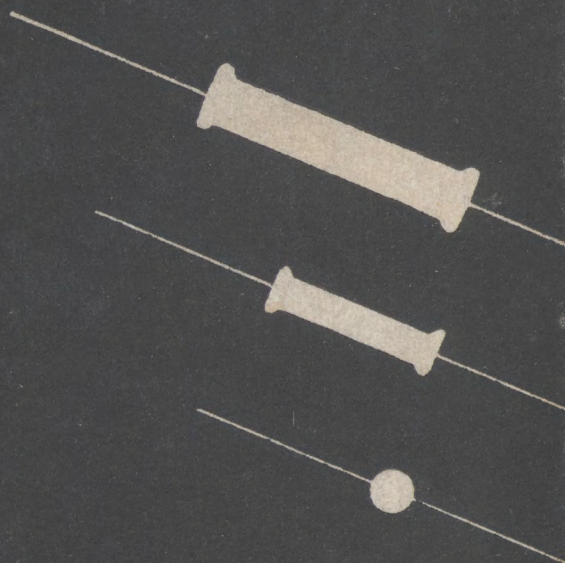


РАДИОКЕРАМИКА

РАДИО-
КЕРАМИКА



ГОСЭНЕРГОИЗДАТ

Н. П. БОГОРОДИЦКИЙ, Н. В. КАЛЬМЕНС, М. И. НЕЙМАН,
Н. Л. ПОЛЯКОВА, Б. А. РОТЕНБЕРГ, Д. Б. САЛИТРА,
М. А. АФАНАСЬЕВА, И. Д. ФРИДБЕРГ

РАДИОКЕРАМИКА

Под редакцией

Н. П. БОГОРОДИЦКОГО и В. В. ПАСЫНКОВА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1963 ЛЕНИНГРАД



Scan AAW

ЭЭ-5-3
УДК 621.315.612
Б74

В книге излагается сущность электрических, физико-химических и механических процессов, положенных в основу производства радиокерамических деталей. Рассматриваются сырьевые материалы для получения керамики, методы приготовления керамических масс, способы оформления заготовок, сушка, обжиг керамических деталей, методы шлифования и нанесения металлических слоев. Дается классификация и приводятся характеристики всех основных радиокерамических материалов, а также сведения об оборудовании радиокерамического производства, методах автоматизации процесса обжига и возможностях дальнейшего улучшения радиокерамики.

Книга предназначена для технологов радиокерамического производства и может быть полезна в качестве учебного пособия для студентов технических вузов, специализирующихся по материалам и радиодеталям.

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние десять-пятнадцать лет радиодетали, изготавливаемые из керамических материалов, нашли самое широкое применение практически во всех видах радиоустройств. В связи с этим возникла и развивается новая отрасль техники — производство специальных керамических материалов и радиодеталей — промышленность радиокерамики. Развитие этой новой области техники неразрывно связано с прогрессом, достигнутым в ряде специальных разделов физики и химии. Однако разработка новых видов радиокерамических материалов и деталей, технология и организация их производства в настоящее время настолько специфичны, что представляют собой отдельную задачу. Становление и успешное движение вперед отечественной науки и промышленности радиокерамики во многом обусловлены трудами ряда советских ученых и инженеров, работы которых достаточно хорошо известны. Тем не менее в отечественной литературе в настоящее время нет книги, в которой достаточно полно были бы обобщены многочисленные вопросы физики, физико-химии и технологии радиокерамики.

Предлагаемая читателю книга является попыткой в какой-то степени восполнить этот недостаток. Особое внимание в книге уделяется принципам, положенным в основу технологии производства изделий из радиокерамики, описанию технологических процессов производства радиокерамики; приводятся фактические данные о свойствах выпускаемых радиокерамических материалов.

Перед современной технологией радиотехнической керамики стоят строго направленные задачи:

1) получение изделий, полностью отвечающих современным жестким техническим требованиям в условиях массового производства;

2) получение изделий, обладающих высокой надежностью при длительном использовании в самых трудных условиях;

3) обеспечение требований экономической целесообразности в сочетании с высокой культурой производства.

Конечно, книга не освещает всех вопросов, которые могут интересовать работников, занятых производством радиокерамики или ее применением, однако можно надеяться, что книга будет полезна,

поскольку в ней по возможности собраны новые данные о принципах технологии радиокерамики.

Настоящая книга представляет собой коллективный труд авторов, являющихся участниками работ по созданию новых материалов и технологии радиотехнической керамики. Первая глава и § 2-1 и 2-2 второй главы написаны Н. П. Богородицким и И. Д. Фридбергом, § 2-3 и 2-4 — Н. Л. Поляковой, § 2-6 — Б. А. Ротенбергом, главы 3—11 — Н. В. Кальменсом, главы 12—15 — М. И. Нейманом, глава 16 — Д. Б. Салитра, глава 17 — М. А. Афанасьевой; § 2-5 написан Л. П. Мудролюбовой, которой авторы выражают свою признательность.

Авторы приносят благодарность коллективу сотрудников, с которыми они совместно работали много лет, за их советы и предложения в процессе написания книги, проф. Д. М. Казарновскому, рецензировавшему рукопись, доктору технических наук Н. Е. Филоненко — за просмотр некоторых разделов ее, а также Ф. А. Щукину, Е. А. Гайлишу и А. И. Захарову за их содействие в издании настоящей книги.

Авторы

ОГЛАВЛЕНИЕ

Обозначения основных величин, принятые в книге	9
--	---

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

РАДИОКЕРАМИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ СВОЙСТВА

Введение	11
--------------------	----

<i>Глава первая. Основные свойства электроизоляционных материалов и изделий</i>	15
---	----

1-1. Общие замечания	—
1-2. Диэлектрическая проницаемость и электрическая емкость	17
1-3. Сквозная электропроводность диэлектриков	23
1-4. Диэлектрические потери	27
1-5. Электрическая прочность диэлектриков	32
1-6. Разрядное напряжение по поверхности диэлектрика	38
1-7. Механическая прочность диэлектриков	41

<i>Глава вторая. Радиокерамические материалы</i>	44
--	----

2-1. Основные представления о радиокерамических материалах	—
2-2. Классификация радиокерамики по ГОСТ	45
2-3. Сырьевые материалы для изготовления радиокерамики	50
2-4. Радиокерамические материалы с относительной диэлектрической проницаемостью ниже десяти	76
2-5. Высокочастотные радиокерамические материалы с относительной диэлектрической проницаемостью выше двенадцати	108
2-6. Низкочастотные радиокерамические материалы со сверхвысокой диэлектрической проницаемостью	115

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

<i>Глава третья. Основы приготовления керамических масс</i>	126
---	-----

3-1. Принципы измельчения сырья	—
3-2. Способы смешения сырьевых компонентов массы	130

Глава четвертая. Подготовка сырьевых материалов	132
4-1. Подготовка природного сырья	—
4-2. Подготовка окислов и синтез соединений из окислов	133
Глава пятая. Помол керамических масс	137
5-1. Приготовление масс в ротационных шаровых мельницах	—
5-2. Приготовление керамических масс в вибрационных шаровых мельницах	140
5-3. Контроль помола керамических масс	156

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ОФОРМЛЕНИЕ ЗАГОТОВОК РАДИОДЕТАЛЕЙ

Глава шестая. Физико-химические основы процессов образования формовочного полуфабриката и оформления заготовок керамических изделий	164
6-1. Формовочный полуфабрикат	—
6-2. Пластификаторы керамических масс	169
6-3. Способы оформления керамических заготовок	178
6-4. Характеристики оформленных заготовок	179
6-5. Выбор способа оформления заготовок керамических радиодеталей	181
Глава седьмая. Оформление заготовок способами пластичного формования	184
7-1. Строение пластичного формовочного полуфабриката	—
7-2. Технология приготовления пластичного формовочного полуфабриката	193
7-3. Основные структурно-механические и технологические характеристики пластичного формовочного полуфабриката	203
7-4. Основные факторы, определяющие свойства пластичного формовочного полуфабриката	215
7-5. Способы оформления заготовок из пластичного формовочного полуфабриката	225
Глава восьмая. Оформление заготовок методами прессования	239
8-1. Основы процесса прессования	—
8-2. Приготовление пресспорошков	241
8-3. Технологические характеристики пресспорошков	245
8-4. Режим прессования	258
8-5. Конструкция и выполнение прессовочного инструмента	262
8-6. Прессовое оборудование	269
8-7. Сухое прессование	275
8-8. Пластическое прессование	281
8-9. Штампование	289
8-10. Изостатическое прессование	293

Глава девятая. Оформление заготовок из термопластичных литьевых формовочных полуфабрикатов	297
9-1. Основы образования и строения литьевого полуфабриката и оформление из него заготовок	—
9-2. Технология приготовления литьевого полуфабриката	300
9-3. Основные структурно-механические и технологические характеристики литьевого полуфабриката	305
9-4. Основные факторы, определяющие структурно-механические и технологические свойства литьевых полуфабрикатов	312
9-5. Горячее литье под давлением	321
9-6. Другие способы оформления заготовок	337
9-7. Удаление пластификатора из отливок	340
Глава десятая. Оформление заготовок методом литья водных шликеров	342
10-1. Водные шликеры и способы оформления заготовок из них	—
10-2. Основные факторы образования и строения литьевого полуфабриката	343
10-3. Технология приготовления литьевого шликера	345
10-4. Основные технологические и структурно-механические характеристики водных шликеров и методы их измерения	347
10-5. Основные факторы, определяющие свойства литьевых шликеров	349
10-6. Литье в пористые формы	356
10-7. Литье на органические подложки	359
10-8. Электрофорез	360
Глава одиннадцатая. Сушка керамических материалов и оформленных заготовок	363
11-1. Основы процесса сушки	—
11-2. Способы сушки и конструкции сушилок	372
Глава двенадцатая. Механическая обработка необожженной керамики	379
12-1. Обработка керамики резанием	—
12-2. Режущий инструмент	381
12-3. Режимы резания	389

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

ОБЖИГ КЕРАМИЧЕСКИХ РАДИОДЕТАЛЕЙ

Глава тринадцатая. Спекание и режимы обжига радиокерамики	393
13-1. Краткие сведения о спекании керамики	—
13-2. Влияние режима обжига на свойства радиокерамики	397
13-3. Методика и аппаратура для исследования процесса обжига	402
Глава четырнадцатая. Оборудование для обжига керамики	415
14-1. Классификация печей	—
14-2. Пламенные печи периодического действия (камерные)	417
14-3. Пламенные печи непрерывного действия	429

14-4. Электрические печи периодического действия	437
14-5. Электрические печи непрерывного действия	445
14-6. Выбор печи для обжига	448
Глава пятнадцатая. Аппаратура для контроля и автоматизации процесса обжига	449
15-1. Приборы для измерения температуры	—
15-2. Контроль давления (разрежения) в рабочей камере печи	460
15-3. Контроль газовой среды в рабочей камере печи	464
15-4. Автоматическое регулирование процесса обжига керамики	474
15-5. Установка программного регулирования температуры типа ПРТП-57 в камерных пламенных печах	477
15-6. Установка программного регулирования температуры в камерных электрических печах	488
ЧАСТЬ ПЯТАЯ	
ОБРАБОТКА ОБОЖЖЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАДИОКЕРАМИКИ	
Глава шестнадцатая. Механическая обработка обожженных радиокерамических деталей шлифованием	494
16-1. Шлифование в технологии радиокерамики	—
16-2. Методы определения некоторых физико-механических характеристик керамики, влияющих на ее шлифуемость . . .	497
16-3. Результаты определения твердости и хрупкости радиокерамических материалов	502
16-4. Абразивные материалы	508
16-5. Шлифовальный круг как абразивный инструмент	512
16-6. Плоское шлифование абразивными порошками	521
16-7. Плоское шлифование периферией круга	528
16-8. Круглое шлифование	534
Глава семнадцатая. Металлизация и пайка радиокерамики	539
17-1. Металлизация радиокерамики	—
17-2. Пайка радиокерамических изделий	543
Литература	545

ОБОЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН, ПРИНЯТЫЕ В КНИГЕ

A — работа, энергия измельчения, коэффициент пластичности.	ных частиц в единице объема (концентрация носителей тока).
a — радиус поры, линейный размер, температуропроводность.	P — мощность, вектор поляризации, сила.
C — емкость.	P_a — активная мощность.
D — электрическое смещение, диаметр, коэффициент диффузии.	P_p — реактивная мощность.
d — диаметр (\varnothing).	p — удельные потери, удельное давление газа.
E — напряженность электрического поля, модуль сдвига ($E_{уп}$ — упругий; $E_э$ — эластический; $E_{упэ}$ — упруго-эластический).	Q — количество электричества (заряд).
$E_{пр}$ — электрическая прочность.	q — заряд частицы.
$E_{Ю}$ — модуль упругости (Юнга).	R — сопротивление, радиус.
F — термическая стойкость, обозначение функциональной зависимости, сила.	R_S — поверхностное сопротивление.
f — частота.	R_V — объемное сопротивление.
f_0 — резонансная частота.	$R_{уп}$ — коэффициент неравномерности упаковки твердой фазы в заготовке.
G — вес.	S — площадь, поверхность, энтропия.
$G_{мин}$ — вес минеральной части пресспорошка.	T — абсолютная температура.
$G_{пл}$ — вес пластификатора.	ТКЕ (ТКС) — температурный коэффициент емкости.
$G_{пп}$ — вес пресспорошка.	ТКЕ' — температурный коэффициент относительной диэлектрической проницаемости.
g — ускорение.	ТКР _V — температурный коэффициент удельного объемного сопротивления.
H — твердость, высота.	t — температура по стоградусной шкале.
h — толщина, глубина резания, высота.	$t_{шл}$ — температура шликера.
I — ток.	$t_{ф}$ — температура формы.
i — \sqrt{I} , ток.	U — напряжение.
j — плотность тока.	V — объем.
K — коэффициент огневой усадки (K_{\varnothing} — по диаметру; K_h — по высоте).	v — скорость.
$K_з$ — коэффициент засыпки.	W — энергия.
$K_{уп}$ — коэффициент упаковки.	w — момент сопротивления, энергия.
$K_{упл}$ — коэффициент уплотнения.	X — коэффициент сжатия, осадка.
k — постоянная Больцмана.	Y — усадка (Y_l — линейная; Y_V — объемная).
L — индуктивность, длина.	
l — длина, подача.	
N — концентрация примесей, показатель преломления, число оборотов, число Авогадро.	
n — число подвижных заряжен-	

α — температурный коэффициент линейного расширения.
 α_y — коэффициент усадки при сушке.
 γ — удельная электропроводность, удельный вес.
 γ_t — теоретический (истинный) удельный вес.
 γ_a — удельная активная электропроводность.
 $\gamma_{\text{мин}}$ — удельный вес минеральной части пресспорошка.
 γ_n — удельный насыпной вес пресспорошка.
 $\gamma_{\text{пл}}$ — удельный вес пластификатора.
 γ_p — удельная реактивная электропроводность.
 γ_v — удельная объемная электропроводность, объемный вес.
 γ_s — удельная поверхностная электропроводность.
 Δ — относительная деформация, износ режущего инструмента.
 ΔH — текучесть пресспорошков, литейная способность.
 δ — угол потерь, межатомное расстояние.
 ε — абсолютная диэлектрическая проницаемость.
 ε_0 — электрическая постоянная.
 ε' — относительная диэлектрическая проницаемость.
 ε'' — коэффициент потерь.
 ε^* — относительная комплексная диэлектрическая проницаемость.
 ξ — потенциал частицы.
 η — динамическая вязкость.

θ — время релаксации механических напряжений.
 Λ — объемная концентрация.
 κ — коэффициент влагопроводности.
 ϑ — эквивалентная электропроводность.
 λ — удельная теплопроводность, эластичность.
 μ — подвижность носителей тока, коэффициент Пуассона.
 Π — пористость.
 Π_{λ} — пластичность.
 ρ — плотность, удельное сопротивление.
 ρ_s — удельное поверхностное сопротивление.
 ρ_v — удельное объемное сопротивление.
 σ — механическое напряжение, напряжение при сдвиге, коэффициент теплоотдачи.
 σ' — сложное механическое напряжение.
 σ_n — предел прочности при изгибе.
 σ_m — предельное напряжение сдвига.
 σ_p — предел прочности при растяжении.
 σ_c — предел прочности при сжатии.
 τ — время.
 τ_0 — постоянная времени.
 τ_p — время релаксации.
 φ — угол сдвига фаз, влажность.
 χ — критерий хрупкости.
 ψ — начальный процент фильтрации.
 ω — угловая частота.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

РАДИОКЕРАМИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ СВОЙСТВА

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразие деталей, применяемых в электротехнике, тесно связано с наличием широкого ассортимента материалов и технологических процессов. Прогрессивные материалы и технология дают возможность совершенствовать конструкции, повышают характеристики электрической аппаратуры. Вместе с тем неиспользуемые запасы прочности в подавляющем большинстве случаев ведут к нецелесообразному удорожанию изделий. В связи с указанным в каждой области электротехники применяются только определенные классы диэлектриков. В тех случаях, когда одно и то же устройство включает разнородные электрические цепи (такое положение имеет место в радиоэлектронике), выбор материалов производится в соответствии с параметрами цепи, частотой, величиной напряжения.

В табл. 1 приведены примеры применения электроизоляционных материалов для различных назначений.

Из приведенных данных видно, что керамика является одним из наиболее универсальных по своим техническим возможностям электроизоляционным материалом: она находит применение в самых различных областях электротехники. Наиболее высококачественные виды электротехнической керамики применяются в высокочастотной технике, в особенности, когда аппаратура должна отличаться большой стабильностью параметров, малыми габаритами, селективностью или рассчитана на значительные напряжения. Технический уровень подобной радиоаппаратуры в значительной степени предопределяется тем, насколько широко и правильно используется в ней керамическая изоляция.

Заданные свойства радиокерамики обеспечиваются при наличии в материале определенной кристаллической структуры и определенной валентности катионов. Для различных назначений получают или плотную упаковку ионов в решетке или упаковку с необходимыми вакансиями.

В зависимости от состава радиокерамика обладает низкой или очень высокой диэлектрической проницаемостью, положительным,

Примеры использования электронизоляционных материалов

Назначение	Наименование материала
1. Техника промышленных частот низкого напряжения	
Осветительная сеть, нагревательная, электросварочная аппаратура, цепи электродвигателей, автоматика, сигнализация, измерительная аппаратура	Штампованный (пористый) фарфор, талькохлорит, мрамор, пористые пластмассы, (монолит, карболит), волокнистая изоляция, резиновая, хлорвиниловая изоляция проводов, эмали
2. Техника промышленных частот высокого напряжения	
Линии передач, электромашины, высоковольтная аппаратура, электро-транспорт	Плотный изоляционный фарфор, пропитанная бумага, резина, нефтяное масло. Для внутренних устройств применяются пористые, гигроскопичные материалы (гетинакс, электрокартон) с большими диэлектрическими потерями
3. Техника звуковых частот	
Телефония, телеграфия	То же, что в п. 1, а также плотный изоляционный фарфор, эбонит
4. Техника высоких частот низкого напряжения	
Радиоприемная аппаратура, задающие генераторы передатчиков, телевизионная измерительная аппаратура, высокочастотная телефония	Рекомендуются материалы с малыми диэлектрическими потерями, негигроскопичные, со стабильными характеристиками, радиофарфор, стеатит, полистирол, полиэтилен, политетрафторэтилен
5. Техника высоких частот высокого напряжения	
Мощные радиостанции, генераторы для печей высокой частоты, радиолокационные устройства	Возможно применение диэлектриков только с малыми потерями, негигроскопичных, теплостойких, с высокой электрической прочностью (стеатит, ультрафарфор, микалекс, конденсаторная керамика)

близким к нулю, или отрицательным значением $TK_{\epsilon'}$, большой механической прочностью и т. д. Радиокерамика отличается высокой стойкостью при длительном воздействии температуры, влажности и многих химически активных веществ. В противоположность пластмассам она не обнаруживает остаточных деформаций, а при длительном воздействии постоянного напряжения и повышенной температуры, как правило, не стареет, так как характер электропроводности большинства видов радиокерамики преимущественно электронный.

Таблица 2

Основные типы и классы радиотехнической керамики

Тип	Класс керамических материалов по назначению	Характерные свойства	Название керамического материала
Электро- изоляцион- ная	Керамика для установочных изделий и конденсаторов малой емкости	Незначительная относительная диэлектрическая проницаемость	Стеатит, ультрафарфор, целезиановая керамика, корундо-муллитовая, радиофарфор
	Конденсаторная керамика для: 1) высокочастотных контурных, в том числе термокомпенсирующих и разделительных конденсаторов; 2) высокочастотных термостабильных конденсаторов; 3) низкочастотных конденсаторов	1) высокое значение ϵ' , отрицательный ТК ϵ' ; 2) низкое значение ТК ϵ' ; 3) очень высокая диэлектрическая проницаемость	1) рутиловая, перовскитовая керамика; 2) титано-циркониевая (Т-40; Т-20), станнатная керамика; 3) стронций-висмутовый титанат (с. в. т.)
	Пористая керамика для: 1) изоляторов электронных ламп; 2) оснований проводочных соединений	1) низкое значение $\operatorname{tg} \delta$; 2) высокая термическая стойкость	1) пористая корундовая керамика, пористая стеатитовая керамика; 2) шамот, алунд, кордиеритовая керамика
	Сегнето- и пьезокерамика для: 1) низкочастотных конденсаторов; 2) пьезоэлементов; 3) нелинейных элементов	Наличие электрического гистерезиса 1) сверхвысокая диэлектрическая проницаемость; 2) высокое значение пьезомодуля; 3) резкая зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности поля	Твердые растворы титанатов, цирконатов, станнатов

Тип	Класс керамических материалов по назначению	Характерные свойства	Название керамического материала
Полупроводниковая	Полупроводниковая керамика для: 1) радиоспротивлений большой мощности, волноводных нагрузок; 2) нелинейных элементов с симметричной вольт-амперной характеристикой; 3) термоспротивлений; 4) низкочастотных конденсаторов	Значительная электронная проводимость 1) малая зависимость сопротивления от температуры и напряжения; 2) резкая зависимость сопротивления от напряжения; 3) резкая зависимость сопротивления от температуры; 4) наличие запорных слоев	1) керамика на основе карбида кремния, а также содержащая углерод (силит, керакс); 2) керамика на основе карбида кремния (тирит, лэтин); 3) керамика на основе медно- и кобальто-марганцевых обратных шпинелей; 4) керамика на основе полупроводникового титаната бария
Магнитная	Магнитная керамика: 1) магнитномягкая; 2) магнитножесткая	Высокая магнитная проницаемость при высоком электрическом сопротивлении 1) низкое значение коэрцитивной силы; 2) высокое значение коэрцитивной силы	1) никель-цинковые, марганцево-цинковые, магниевые и другие ферриты; 2) бариевые ферриты

Радиокерамика допускает жесткий контакт с металлом путем пайки мягкими и твердыми припоями. Технология радиокерамики позволяет производить изготовление деталей в массовом количестве.

Состав радиокерамических материалов существенно отличается от состава электротехнического или хозяйственного фарфора. Если основными компонентами обычного фарфора служат глина, каолин, полевой шпат, кварц, то при изготовлении радиокерамики главными компонентами являются окислы металлов — алюминия, бария, титана, циркония, олова и др.

Методы оформления изделий, в частности методы механической обработки заготовок, принятые при производстве изделий из изоляторного фарфора, совершенно недостаточны для изготовления точных по размерам и сложных по конфигурации радиодеталей.

Для изготовления последних необходимо применять прецизионные металлообрабатывающие станки, строго учитывать колебания величины усадочных коэффициентов, широко использовать метод сухого прессования, а также другие, новые методы оформления изделий. Чем совершеннее материалы и конструкции, тем более строгими должны быть технологические режимы производства изделий. Рациональные приемы технологии открывают широкие возможности для изготовления деталей с заданными свойствами. К ним относятся вакуумирование материала перед оформлением изделия, позволяющее получение плотной структуры материала, гидростатическое прессование, закалка или отжиг после обжига, обжиг под давлением, применение ультразвуковых колебаний и др.

В последние годы наряду с электроизоляционной высокочастотной керамикой большое развитие получила также полупроводниковая и магнитная керамика, которая в свою очередь подразделяется на магнитномягкую и магнитнотвердую. Все эти материалы отличаются общим типом химической связи — ионным строением кристаллической решетки — и в подавляющем большинстве случаев одинаковой природой носителей тока — электронной электропроводностью.

В табл. 2 приведены основные типы и классы радиотехнической керамики.

В книге рассматриваются составы, свойства и технология электроизоляционной керамики.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

1-1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Характерные свойства проводников, полупроводников и диэлектриков обусловлены взаимодействием электрических зарядов, из которых построено вещество.

Основу вещества металлов образуют положительные ионы, удерживаемые так называемыми металлическими связями. Основу вещества полупроводников и диэлектриков образуют или атомы, или электрически симметричные молекулы, или несимметричные молекулы (диполи), или, наконец, электрически заряженные атомы (ионы). Все эти частицы обладают массой на много порядков большей, чем масса электрона. Электроны — мельчайшие отрицательно заряженные частицы с универсальной для самых различных веществ природой — движутся в силовом поле атомных ядер.

Особенностью металлов является то, что внешние, так называемые валентные электроны свободно перемещаются от одного атома к другому. Поэтому в металлах обнаруживается большая электронная электропроводность, которая возрастает с уменьшением температуры. В диэлектриках валентные электроны достаточно прочно связаны с атомами; электронная электропроводность в диэлектриках выражена слабо или отсутствует, а ионная электропроводность в ряде случаев имеет существенное значение, в особенности при повышенных и высоких температурах.

Полупроводники занимают промежуточное положение между металлами и диэлектриками

Отмеченные здесь особенности металлов и диэлектриков определяют процессы, возникающие в них при воздействии электрического напряжения. Если в металлах мы сталкиваемся только с явлением электропроводности, то в диэлектриках наряду с явлением электропроводности, и именно в силу очень малой ее величины, обнаруживается особое напряженное состояние ионов, атомов и молекул, которое называется поляризацией.

Поляризация сводится к тому, что положительно заряженные ионы и группы атомов смещаются в направлении электрического поля, а электронные оболочки атомов и отрицательно заряженные ионы и группы атомов смещаются против поля; атомы и молекулы деформируются в первом приближении пропорционально действующему напряжению.

Таким образом, в диэлектриках в отличие от металлов обнаруживается наличие электростатического поля, а также ряд электрических явлений, обусловленных наличием связанных зарядов: электрическая поляризация, определяемая величиной диэлектрической проницаемости; диэлектрические потери в переменном поле, электрическая прочность.

По признаку химического состава следует различать органические и неорганические диэлектрики.

Органические вещества представляют собой соединения углерода с водородом, кислородом, азотом, а также с рядом других элементов.

Неорганические диэлектрики являются главным образом окислами металлов, соединениями окислов металлов и др. Поэтому неорганические диэлектрики не склонны к взаимо-

действию с кислородом (не горючи); механическая прочность их в ряде случаев больше, чем органических материалов, а пластические деформации очень ограничены.

Органические диэлектрики построены из симметричных, нейтральных молекул или из дипольных молекул, отличающихся наличием электрического момента.

Неорганические диэлектрики в подавляющем большинстве случаев построены из ионов, связанных друг с другом электростатическими силами и способных (в отличие от зарядов многих дипольных молекул) отрываться от противоположно заряженных ионов, обычно в результате воздействия тепловой энергии или растворителя. Воздействие тепловой энергии или растворителя на органический нейтральный диэлектрик приводит лишь к разобщению молекул друг от друга, из которых он построен, но не к разобщению отдельных групп внутри молекулы.

По признаку структуры следует различать кристаллические материалы, стекла и кристалло-стекла.

В кристаллических материалах наблюдается строгая периодичность структурных элементов — атомов, ионов или молекулярных групп.

Стеклам свойственно хаотическое расположение структурных элементов.

Кристалло-стекла характеризуются наличием кристаллического вещества, окруженного аморфными прослойками.

К этому следует добавить, что кристаллические материалы в зависимости от величины элементарного кристалла в свою очередь разделяются на монокристаллы и поликристаллы; поликристаллические вещества представляют собой агрегаты мельчайших кристаллов и имеют очень важное значение в технике.

Чисто кристаллической структурой отличаются металлы, минералы, некоторые виды керамики. В стеклообразном состоянии бывают как неорганические, так и органические диэлектрики. Кристалло-стекла также составляют обширную группу материалов органического происхождения и неорганического (например, микалекс, фарфор и многие другие виды керамики).

1-2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЕМКОСТЬ

Если диэлектрик поместить между металлическими обкладками и подключить к источнику постоянного напряжения, то емкость полученного конденсатора определится как количество электричества на обкладках при напряжении, равном единице. Это следует из формулы

$$Q = CU;$$

здесь Q — количество электричества;

C — емкость;

U — напряжение.

Емкость конденсатора зависит от его геометрических размеров и от величины диэлектрической проницаемости диэлектрика. Таким образом, емкость является характеристикой готового изделия, конструкции, тогда как диэлектрическая проницаемость является характеристикой материала при тех или иных внешних условиях.

Абсолютной диэлектрической проницаемостью ϵ называется отношение электрического смещения D (заряда, отнесенного к единице площади) к напряженности электрического поля E :

$$\epsilon = \frac{D}{E}.$$

Величину абсолютной диэлектрической проницаемости можно представить как произведение

$$\epsilon = \epsilon' \epsilon_0,$$

где ϵ' — относительная диэлектрическая проницаемость, а ϵ_0 — электрическая постоянная:

$$\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}} \text{ [ф/см]}.$$

Как указывалось выше, основным характерным для любого диэлектрика процессом в электрическом поле является поляризация составляющих его частиц. Чем резче выражена эта поляризация, тем больше величина диэлектрической проницаемости. Имеется несколько механизмов поляризации диэлектрика:

1) электронно-деформационная поляризация (деформация и смещение электронных орбит);

2) ионно-деформационная поляризация, обусловленная упругими смещениями ионов и характерная для любого ионного диэлектрика;

3) релаксационная поляризация, которая в зависимости от физико-химических особенностей вещества может быть ионно-релаксационной, дипольно-релаксационной или электронно-релаксационной.

4) поляризация при резонансе, обнаруживаемая при частотах, приближающихся к частоте собственных колебаний частиц вещества;

5) миграционная поляризация;

6) спонтанная (самопроизвольная) поляризация.

Наиболее высококачественные в электрическом отношении диэлектрики характеризуются только деформационной поляризацией, устанавливающейся за ничтожно малые промежутки времени, обычно много меньшие, чем период наложенных электрических колебаний.

Релаксационная поляризация сводится к процессам ориентации в электрическом поле частиц при их хаотических, обусловленных

тепловой энергией, колебаниях вокруг среднего положения равновесия. Наибольшего времени для своего развития требует миграционная поляризация, устанавливающаяся в течение минут и даже часов. Этот вид поляризации обнаруживается при постоянном напряжении и при низких частотах и обусловлен передвижениями ионов внутри диэлектрика на большие расстояния.

Особым видом поляризации является спонтанная, характерная для сегнетоэлектриков. Сегнетоэлектрический кристалл построен из областей (доменов), обладающих собственными электрическими моментами. Полная поляризация сегнетоэлектриков складывается из индуцированной поляризации и составляющей, которая зависит от вклада, вносимого областями со спонтанным моментом, ориентированным в направлении внешнего поля. Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков связана с напряженностью внешнего поля, а температурная зависимость ϵ' обнаруживает максимум при характерной для каждого сегнетоэлектрика точке Кюри.

Величина диэлектрической проницаемости определяется всеми видами поляризаций, возникающими при данных условиях в диэлектрике. Диэлектрики ионного строения и дипольные обладают более высоким значением ϵ' , чем нейтральные, у которых имеется только электронно-деформационная поляризация. Особенно большие значения ϵ' наблюдаются у сегнетоэлектриков.

Чтобы иметь возможность объяснить процессы, происходящие в диэлектрике, и в частности, чтобы обосновать экспериментально наблюдаемые значения ϵ' различных материалов, оказалось необходимым привлечь ряд дополнительных понятий о свойствах диэлектрика и составляющих его частиц. Так возникли понятия о диэлектрической восприимчивости, а также о поляризуемости молекулы или иона. Далее, помимо среднего поля, определяемого как отношение напряжения, приложенного к образцу, к его толщине, различают локальное поле, действующее на данную частицу диэлектрика.

Частота электрического поля практически не влияет на диэлектрическую проницаемость при деформационной поляризации, но имеет существенное значение в случае других ее механизмов: при высоких частотах диэлектрическая проницаемость, обусловленная остальными замедленными видами поляризации, меньше, чем при низких частотах. В связи с указанным деформационная поляризация происходит без эффекта диэлектрических потерь, тогда как релаксационная, миграционная и спонтанная предопределяют диэлектрические потери при некотором значении частоты приложенного напряжения.

Диэлектрическая проницаемость не зависит от напряженности поля, если в материале проявляются только индуцированные виды поляризации (деформационная, релаксационная, миграционная), и проходит через максимум, если диэлектрик характеризуется спонтанной поляризацией. Вместе с тем напряженность поля по-разному сказывается на деформационной и релаксационной поля-

ризации: в первом случае с увеличением напряженности поля увеличивается электрический момент (возрастает расстояние между сместившимися частицами), а во втором случае электрический момент остается без изменения, но возрастает число избыточно перебрасываемых в направлении поля частиц.

Для технических расчетов электроизоляционных деталей, в частности для определения их емкости или перераспределения поля, вполне достаточно из рассмотренных величин знать только величину относительной диэлектрической проницаемости материала.

В случае плоского конденсатора емкость определяют по формуле

$$C \approx 0,0885 \frac{\varepsilon' S}{h} [нф],$$

где S — площадь электродов, $см^2$;

h — толщина диэлектрика, $см$.

В случае трубчатого конденсатора емкость вычисляют по выражению

$$C \approx 0,242 \frac{\varepsilon' l}{\lg \frac{d_2}{d_1}} [нф],$$

где l — длина электродов, $см$;

$\frac{d_2}{d_1}$ — отношение наружного и внутреннего диаметров трубки.

При последовательном включении конденсаторов суммарная емкость равна:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n},$$

а при параллельном их включении

$$C = C_1 + C_2 + \dots + C_n.$$

Изменение свойств радиодеталей, обусловленное температурными воздействиями, является фактором, наиболее заметно сказывающимся на стабильности частоты радиоустройств. Влияние изменения напряжения или, например, тряски устранить проще.

На основании выражения для резонансной частоты контура

$$f_0 = \frac{1}{2\pi \sqrt{LC}},$$

где L — индуктивность, C — емкость, с помощью дифференцирования правой и левой частей формулы по температуре получают:

$$\frac{df_0}{f_0 dt} = -\frac{1}{2} \left(\frac{dL}{L dt} + \frac{Cd}{C dt} \right).$$

Это выражение условно обозначают:

$$ТКЧ = -\frac{1}{2} (ТКИ + ТКЕ),$$

где ТКЧ, ТКИ и ТКЕ — соответственно температурные коэффициенты частоты, индуктивности и емкости.

Температурный коэффициент частоты высокочастотной аппаратуры должен быть как можно меньше. Это обеспечивается путем выбора деталей контура с малыми ТКИ и ТКЕ, а также путем компенсации этих коэффициентов. В последнем случае используются конденсаторы с отрицательными значениями ТКЕ, так как индуктивность катушек, как правило, возрастает с увеличением температуры. Аналитическое выражение связи температурного коэффициента емкости с температурными коэффициентами относительной диэлектрической проницаемости и линейного расширения можно найти путем дифференцирования выражения емкости плоского или цилиндрического конденсатора по температуре.

Так, например, приняв за исходное выражение формулу емкости плоского конденсатора

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' ab}{h},$$

где a и b — стороны пластин конденсатора, получаем:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\varepsilon_0 ab}{h} \cdot \frac{d\varepsilon'}{dt} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' a}{h} \cdot \frac{db}{dt} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' b}{h} \cdot \frac{da}{dt} - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' ab}{h^2} \cdot \frac{dh}{dt}.$$

Разделив левую и правую части этого выражения на C и учитывая, что температурный коэффициент линейного расширения

$$\alpha = \frac{da}{adt} = \frac{db}{bdt} = \frac{dh}{hdt},$$

находим:

$$\frac{dC}{Cdt} = \frac{d\varepsilon'}{\varepsilon dt} + \alpha,$$

или

$$\text{ТКЕ} = \text{ТК}\varepsilon + \alpha.$$

Для материалов с малым температурным коэффициентом линейного расширения, таких, как радиокерамика, температурный коэффициент диэлектрической проницаемости с известным приближением можно принять равным температурному коэффициенту емкости, который определяется экспериментально. В случае органических диэлектриков, имеющих значительно больший α , чем неорганические диэлектрики, ТКЕ необходимо определять с учетом температурного коэффициента линейного расширения.

Зависимость ε' от температуры диэлектрика проявляется при любом типе поляризации — электронной, ионной и др. Материалы, отличающиеся преимущественно электронно-деформационной поляризацией, имеют отрицательный $\text{ТК}\varepsilon'$, так как плотность их уменьшается с увеличением температуры, а поляризуемость частиц остается неизменной. При релаксационной поляризации температурная зависимость диэлектрической проницаемости имеет максимум,

т. е. $TK\epsilon'$ при некоторой температуре будет менять знак. Наконец, диэлектрики, в которых обнаруживается одновременно и электронно- и ионно-деформационная поляризация (рутил, перовскит, цирконаты и др.), могут иметь как положительный, так и отрицательный $TK\epsilon'$ во всем диапазоне температуры.

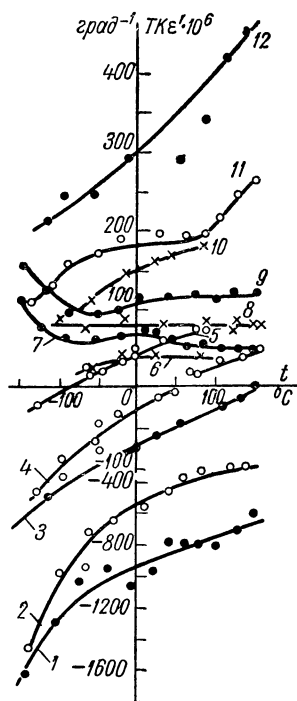


Рис. 1-1. Температурная зависимость $TK\epsilon'$ ионных диэлектриков.

1 — рутил; 2 — цирконат бария; 3 — станнат бария; 4 — ортотитанат магния (на чистом сырье); 5 — ортотитанат магния (на техническом сырье); 6 — слюда-мусковит; 7 — цирконат стронция; 8 — цельзиан; 9 — станнат кальция; 10 — стекло ЗС4; 11 — ортотитанат цинка; 12 — твердый раствор $ZrO_2 : CaO$ (8 : 2).

В широком интервале рабочих температур, например от $-60^\circ C$ до $+80^\circ C$, температурный коэффициент диэлектрической проницаемости технических диэлектриков не является постоянной величиной.

В качестве опытного факта для ряда керамических материалов обнаруживается следующая закономерность: если знак $TK\epsilon'$ материала отрицательный, то при низких температурах абсолютная величина $TK\epsilon'$ возрастает. Наоборот, при положительном знаке $TK\epsilon'$ в области низких температур, как правило, наблюдается уменьшение абсолютного значения $TK\epsilon'$. Изложенное иллюстрируется рис. 1-1 и табл. 1-1.

Если значения диэлектрической проницаемости двух веществ мало отличаются, то диэлектрическая проницаемость смеси при хаотическом распределении компонентов (структура керамики) определяется по формуле

$$\ln \epsilon' = \vartheta_1 \ln \epsilon'_1 + \vartheta_2 \ln \epsilon'_2;$$

здесь ϑ_1 и ϑ_2 — соответственно объемные концентрации компонентов, равные отношению весовой концентрации к плотности вещества.

Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости в этом случае можно найти из соотношения

$$TK\epsilon' = \vartheta_1 TK\epsilon'_1 + \vartheta_2 TK\epsilon'_2.$$

При значительном различии диэлектрических проницаемостей компонентов смеси удобно пользоваться для расчетов диэлектрической проницаемости формулой Оделевского:

$$\epsilon'_{см} = B + \sqrt{B^2 + \frac{\epsilon'_1 \epsilon'_2}{2}},$$

где

$$B = \frac{(3\vartheta_1 - 1)\epsilon'_1 + (3\vartheta_2 - 1)\epsilon'_2}{4}.$$

Таблица 1-1

Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости диэлектриков в различных диапазонах температуры

Наименование материала	ТК $\epsilon' \cdot 10^6$ при $f = 1 \div 3$ Мгц в интервалах температур		
	от -60 до $+20^\circ\text{C}$	от -20 до $+20^\circ\text{C}$	от $+20$ до $+80^\circ\text{C}$
Рутиловая керамика	-900 ± 80	-800 ± 80	-680 ± 70
Титано-циркониевая керамика	-90 ± 20	-75 ± 20	-50 ± 20
Высокоглиноземистая керамика	$+110 \pm 20$	$+110 \pm 20$	$+110 \pm 20$
Стекло бесщелочное	$+65 \pm 15$	$+65 \pm 15$	$+65 \pm 15$
Стекло щелочное	$+270 \pm 30$	$+320 \pm 30$	$+390 \pm 40$
Изоляторный фарфор	$+350 \pm 40$	$+475 \pm 50$	$+630 \pm 70$

Температурный коэффициент емкости системы двух конденсаторов при параллельном их включении равен:

$$\text{ТКЕ} = \frac{C_1}{C} \text{ТКЕ}_1 + \frac{C_2}{C} \text{ТКЕ}_2,$$

а при последовательном включении

$$\text{ТКЕ} = \frac{C}{C_1} \text{ТКЕ}_1 + \frac{C}{C_2} \text{ТКЕ}_2.$$

1-3. СКВОЗНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Электропроводность диэлектрика определяет собой сквозной ток в диэлектрике, сопровождающийся обменом зарядов между диэлектриком и электродами, причем численно сквозной ток равен электропроводности при напряжении, равном единице. Плотность тока равна:

$$j = nqv = nq \mu E = \gamma E,$$

где n — число заряженных частиц, перемещающихся в единице объема;

q — заряд частицы;

v — средняя скорость заряженных частиц под влиянием электрического поля;

μ — подвижность, т. е. скорость частицы в поле с напряженностью, равной единице;

E — напряженность поля;

γ — удельная электропроводность.

Удельная электропроводность в области не очень сильных полей не зависит от напряженности поля и определяется особенностями самого вещества:

$$\gamma = nq \mu.$$

В общем случае, когда электропроводность обусловлена разнородными зарядами — положительными и отрицательными ионами, электронами,

$$\gamma = \sum n_i q_i \mu_i,$$

где n_i , q_i , μ_i — соответственно характеристики каждого вида зарядов, участвующих в электропроводности.

Сквозная электропроводность не зависит от частоты электрического поля. Однако, как правило, измерение электропроводности производится при постоянном напряжении, спустя некоторое время после включения под напряжение (не менее 1 мин), когда можно не считаться с реактивными и активными составляющими поляризационных токов, причем для расчета электрического сопротивления материала применяется закон Ома.

В качестве технических характеристик диэлектриков служат удельное объемное сопротивление ρ_v и удельное поверхностное сопротивление ρ_s :

$$\rho_v = \frac{1}{\gamma_v} = R_v \frac{S}{h} [\text{ом} \cdot \text{см}],$$

$$\rho_s = \frac{1}{\gamma_s} = R_s \frac{a}{b} [\text{ом}],$$

где h — расстояние между электродами (толщина диэлектрика), см;

S — площадь поперечного сечения диэлектрика (площадь электродов), см²;

b — расстояние между электродами вдоль поверхности, см;

a — ширина электродов, см;

R_v — объемное сопротивление, ом;

R_s — поверхностное сопротивление, ом.

На величине сопротивления изоляции твердых диэлектриков резко сказывается температура. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления удовлетворяет следующему выражению:

$$\rho_v = \rho_{v,0} e^{\frac{W}{kT}};$$

здесь $\rho_{v,0}$ — значение удельного объемного сопротивления при очень большой температуре, когда второй множитель можно приравнять единице;

W — энергия активации;

k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура.

Из рис. 1-2 видно, что удельное объемное сопротивление при низких температурах изменяется значительно более резко, чем при высоких температурах.

Энергия активации носителей тока ориентировочно может быть определена по формуле

$$W = k \frac{\ln \rho_{v,1} - \ln \rho_{v,2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}.$$

Чем больше величина энергии активации, тем больше наклон прямой

$$\ln \rho_V = F \left(\frac{1}{T} \right).$$

В общем случае, поскольку в диэлектрике имеются различные носители тока, удельная электропроводность в зависимости от температуры выражается следующей формулой:

$$\gamma = A_1 e^{-\frac{W_1}{kT}} + A_2 e^{-\frac{W_2}{kT}} + \dots + A_n e^{-\frac{W_n}{kT}} = \sum A_i e^{-\frac{W_i}{kT}}.$$

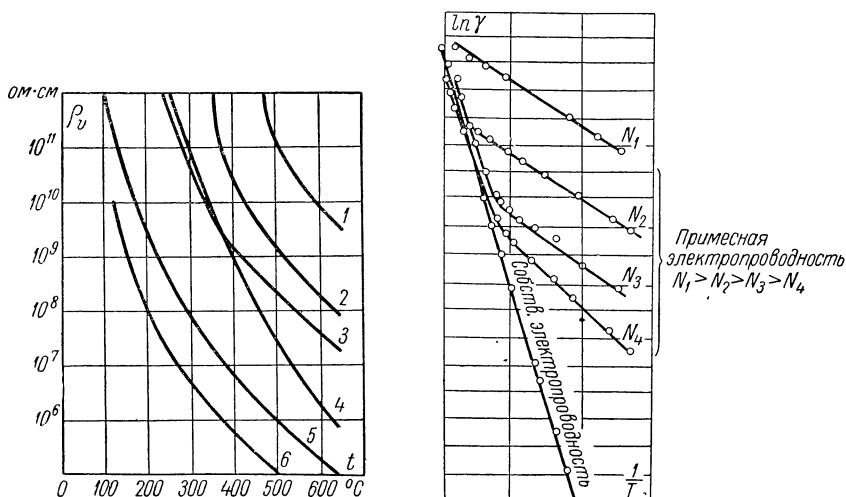


Рис. 1-2. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления некоторых неорганических диэлектриков.

1 — чистая окись алюминия; 2 — высокоглиноземистая керамика; 3 — стеатит; 4 — плавленый кварц; 5 — глинистый стеатит; 6 — высоковольтный фарфор.

Рис. 1-3. Собственная и примесная электропроводность диэлектрика с различным содержанием примеси. N — концентрация примеси.

В связи с этим логарифмическая зависимость электропроводности от температуры имеет изломы, что видно из рис. 1-3. При низких температурах обычно измеряют не собственную электропроводность вещества, а обусловленную примесями.

Изменение удельного объемного сопротивления диэлектриков от температуры в нешироком ее диапазоне характеризуют иногда величиной температурного коэффициента удельного объемного сопротивления:

$$TK \rho_V = \frac{1}{\rho_V} \cdot \frac{d\rho_V}{dt} [\text{град}^{-1}].$$

При нормальной температуре и небольшой относительной влажности окружающей среды радиокерамические материалы характе-

ризуются высоким значением удельного объемного сопротивления — более $10^{14} \text{ ом} \cdot \text{см}$. Однако при повышенных и высоких температурах необходимо применять керамику специального состава.

Исключительно резкое снижение сопротивления изоляции деталей из радиокерамики наблюдается, когда относительная влажность воздуха превосходит 70—75% и поверхность детали загрязнена (например, ее касались руками).

При большой влажности воздуха загрязнения создают проводящую пленку на поверхности. Высокое значение поверхностного сопротивления обеспечивается путем тщательной очистки деталей (желательно кипячением в дистиллированной воде).

При использовании керамических деталей в условиях значительной влажности воздуха, конечно, совершенно необходимо, чтобы керамика не имела открытой объемной пористости.

Произведение из сопротивления изоляции диэлектрика конденсатора на его емкость принято называть постоянной времени конденсатора τ_0 .

Значение τ_0 определяется из выражения

$$U_{\tau} = U_0 e^{-\frac{\tau}{RC}};$$

при $\tau = RC = \tau_0$

$$U_{\tau_0} = \frac{U_0}{e};$$

здесь U_{τ_0} — напряжение на электродах конденсатора спустя время τ_0 после его отключения от источника;

U_0 — напряжение, до которого был заряжен конденсатор ($\tau = 0$);

R — сопротивление изоляции;

C — емкость конденсатора.

Пренебрегая поверхностными утечками, можно показать, что

$$\tau_0 = RC = 0,885 \cdot 10^{-13} \rho_v \epsilon'.$$

Величину τ_0 выражают в $\text{ом} \cdot \phi$, $\text{Мом} \cdot \text{мкф}$ или в секундах:

$$[\text{ом} \cdot \phi] = \left[\frac{\text{в}}{\text{а}} \cdot \frac{\text{а} \cdot \text{сек}}{\text{в}} \right] = [\text{сек}].$$

Чем ниже частота напряжения, тем больше, как правило, должна быть постоянная времени конденсатора, а следовательно, тем выше должно быть удельное объемное сопротивление диэлектрика.

В табл. 1-2 приведены значения удельного объемного сопротивления и его температурного коэффициента для металлов, сплавов высокого сопротивления, полупроводников и диэлектриков.

Таблица 1-2

Удельное объемное сопротивление при 20° С и его температурный коэффициент для различных материалов

Тип материала	Наименование материала	ρV , ом · см	ТК $\rho V \cdot 10^6$, град ⁻¹
Металлы-проводники	Серебро	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$\sim +4000$ $+6200$
	Медь	$1,7 \cdot 10^{-6}$	
	Алюминий	$3 \cdot 10^{-6}$	
	Железо	$11 \cdot 10^{-6}$	
Сплавы высокого сопротивления	Нихром	$100 \cdot 10^{-6}$	От $+120$
	Константан	$50 \cdot 10^{-6}$	до 400 От -5 до -25
Полупроводники	Графит Термисторы	$10^{-3} - 10^6$	-1000 От $-20\,000$ до $-30\,000$
Диэлектрики	Керамика Стекло Кварц Органические материалы	$10^8 - 10^{20}$	От $-50\,000$ до $-100\,000$

1-4. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Диэлектрические потери представляют собой ту часть электрической энергии, которая вызывает нагрев диэлектрика и, следовательно, как правило, не может быть эффективно использована.

Диэлектрические потери наблюдаются при любой частоте. При постоянном напряжении они рассчитываются, исходя из величины электропроводности материала, а при переменном напряжении — согласно известной формуле:

$$P_a = UI \cos \varphi \approx U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta \approx P_p \operatorname{tg} \delta;$$

здесь U и I — соответственно напряжение и ток;

ω — угловая частота;

C — емкость изделия;

δ — угол диэлектрических потерь.

Из приведенной формулы следует, что диэлектрические потери являются характеристикой изделия. Характеристикой материала при переменном напряжении служит угол диэлектрических потерь δ , дополняющий угол φ до 90° , или его тригонометрическая функция $\operatorname{tg} \delta$.

Выражение для удельных диэлектрических потерь, т. е. мощности, рассеиваемой в 1 см^3 диэлектрика, имеет вид:

$$p = \frac{\varepsilon' \omega \operatorname{tg} \delta}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}} E^2 = \frac{\varepsilon' f \operatorname{tg} \delta}{1,8 \cdot 10^{12}} E^2 [\text{вт/см}^3],$$

где E — напряженность электрического поля, в/см .

Так как емкость между противоположными гранями куба со стороной 1 см составляет $C = \frac{\varepsilon'}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}}$ фарады, то реактивная и активная составляющие полной электропроводности соответственно равны:

$$\gamma_p = \frac{\varepsilon' f}{1,8 \cdot 10^{12}}; \quad \gamma_a = \frac{\varepsilon' f \operatorname{tg} \delta}{1,8 \cdot 10^{12}} [\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}].$$

Полная удельная электропроводность может быть выражена в виде комплекса

$$\gamma = \gamma_a + i \gamma_p = \frac{\varepsilon' f}{1,8 \cdot 10^{12}} (\operatorname{tg} \delta + i).$$

Диэлектрик, обладающий потерями, можно также характеризовать так называемой комплексной диэлектрической проницаемостью. Выражение для комплексной диэлектрической проницаемости получаем, приравняв полную удельную электропроводность диэлектрика его удельной реактивной (емкостной) электропроводности, содержащей величину комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\varepsilon' f}{1,8 \cdot 10^{12}} (\operatorname{tg} \delta + i) = i \omega \overset{*}{C}_1 = i \omega \overset{*}{\varepsilon} \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}} = \\ &= \frac{i 2\pi f \overset{*}{\varepsilon}}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}} = \frac{i f \overset{*}{\varepsilon}}{1,8 \cdot 10^{12}}, \end{aligned}$$

откуда после преобразования и освобождения от иррациональности в знаменателе получаем:

$$\overset{*}{\varepsilon} = \varepsilon' - i \varepsilon' \operatorname{tg} \delta = \varepsilon' - i \varepsilon'',$$

где $\overset{*}{\varepsilon}$ — относительная комплексная диэлектрическая проницаемость;

ε' — вещественная часть относительной комплексной диэлектрической проницаемости;

$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$ — мнимая часть относительной комплексной диэлектрической проницаемости, называемая также коэффициентом потерь.

Как правило, диэлектрические потери при постоянном напряжении меньше, чем при переменном, так как в последнем случае они обусловлены не только сквозным током, но и активными составляющими поляризационных токов.

Следует различать три основных механизма диэлектрических потерь:

1) потери при поляризации;

2) потери, связанные с неоднородной структурой материала — наличием полупроводящей фазы, газовых включений, влаги;

3) потери сквозной электропроводности.

Потери сквозной электропроводности могут быть определены очень просто на основании соотношения

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1,8 \cdot 10^{12} \gamma}{\varepsilon' f},$$

где γ — удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;

ε' — относительная диэлектрическая проницаемость;

f — частота тока, гц .

Указанные потери характерны для высококачественных диэлектриков (например, свободных от примесей щелочно-галлоидных кри-

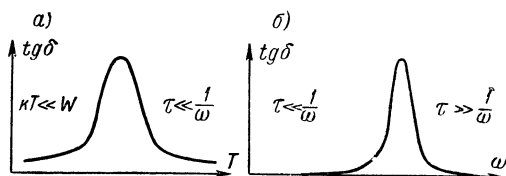


Рис. 1-4. Температурная (а) и частотная (б) зависимости $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрика при релаксационных потерях.

сталлов), а также наблюдаются при большой электропроводности материала при высоких температурах.

Наибольшего внимания среди возможных механизмов диэлектрических потерь в керамике заслуживают потери, обусловленные поляризацией. Это вызывается тем, что потери за счет сквозной электропроводности, как указывалось, в большинстве случаев малы, а потери за счет посторонних включений могут быть при надлежащей технологии исключены.

К потерям при поляризации относятся дипольно-релаксационные, ионно-релаксационные, электронно-релаксационные, потери спонтанной поляризации, резонансные.

Из первых работ, посвященных теории дипольно-релаксационных потерь, неизбежно следует наличие максимумов $\operatorname{tg} \delta$ в температурной и частотной зависимостях. Максимум $\operatorname{tg} \delta$ отвечает условию близости значений времени релаксации частиц и периода электрического поля:

$$\tau_p \approx \frac{1}{\omega}.$$

В области температур слева от максимума тепловая энергия значительно меньше, чем энергия активации частиц W ; справа от максимума время релаксации частиц значительно меньше периода электрического поля. В частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ слева и справа от максимума время релаксации частиц значительно отличается от периода электрического поля (рис. 1-4).

Характерной особенностью релаксационных потерь является линейная зависимость $\ln \omega$ (логарифма частоты, при которой наблюдается максимум диэлектрических потерь) от обратного значения абсолютной температуры согласно выражения:

$$\ln \omega \approx \ln \frac{1}{\tau_p} = A - \frac{W}{kT}.$$

Из этой формулы следует, что чем выше частота электрического поля, тем при более высокой температуре наблюдается максимум $\operatorname{tg} \delta$.

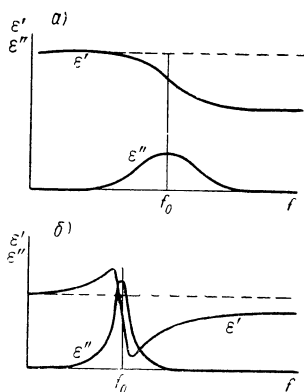


Рис. 1-5. Зависимость диэлектрической проницаемости и коэффициента потерь от частоты при релаксационных (а) и резонансных (б) потерях.

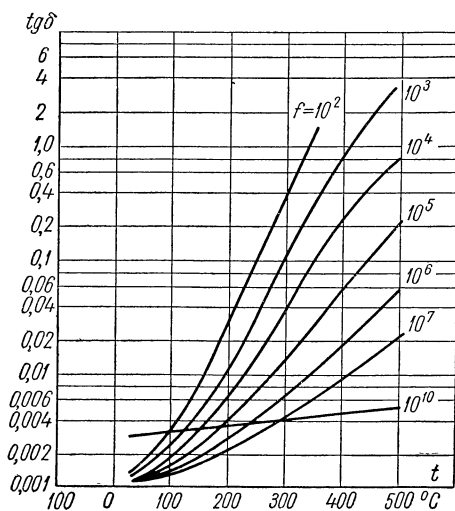


Рис. 1-6. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ стеатитовой керамики при разных частотах.

Наличие максимума в частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ характерно также и для резонансного механизма потерь, однако необходимо иметь в виду, что в последнем случае температура не влияет на положение максимума.

Ионные резонансные потери имеют место при частотах свыше 10^9 гц, когда частота электрического поля приближается к собственной частоте колебания ионов; кроме того, они сопровождаются характерными изменениями диэлектрической проницаемости — сперва увеличением, а затем резким уменьшением ее величины (рис. 1-5).

Для большинства керамических материалов и технических стекол максимумы $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' в широком интервале температур и частот не обнаруживаются. Это связано со значительной энергией активации релаксирующих ионов, обуславливающей возникновение максимумов лишь при высоких температурах, когда электропроводность материала резко возрастает.

Из рис. 1-6 видно, что чем меньше частота, тем более резко $\operatorname{tg} \delta$ изменяется с температурой. Большими диэлектрическими потерями характеризуются стекла, содержащие легко подвижные щелочные ионы. В связи с указанным в рецептурах радиокерамики предусматривается ограниченное содержание стекловидной фазы, причем необходимо, чтобы стекло содержало минимальное количество щелочных окислов и включало в свой состав окислы тяжелых металлов (BaO).

Материалы с самой незначительной открытой пористостью даже в условиях нормальной влажности обладают резко повышенными диэлектрическими потерями.

Как видно из рис. 1-7, $\operatorname{tg} \delta$ керамического конденсатора резко возрастает с увеличением влажности воздуха

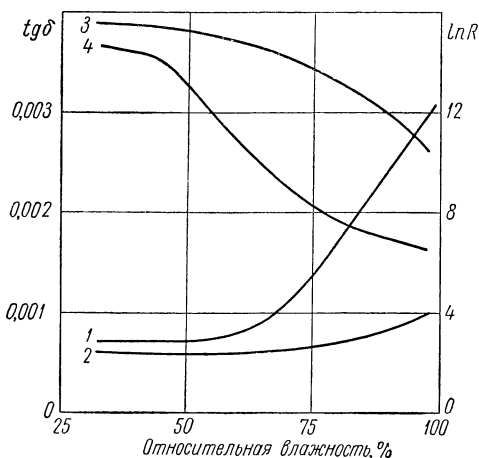


Рис. 1-7. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (1; 2) и сопротивления изоляции (3; 4) от относительной влажности воздуха для керамических деталей с незащищенной поверхностью (1; 4) и покрытых эмаль-лаком (2; 3)

$f = 10^6$ гц; $t = 20^\circ \text{C}$; R — в омах.

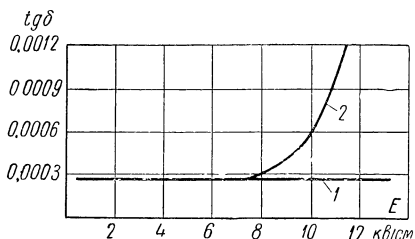


Рис. 1-8. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ керамических конденсаторов от напряженности поля при разных методах изготовления конденсаторов; $f = 10^6$ гц.

1 — плотная структура; 2 — заметная закрытая пористость.

ные потери в газовом включении определяются выражением

$$p = K f E^3,$$

где f — частота приложенного напряжения;

K — коэффициент пропорциональности.

в соответствии с электропроводностью пленки влаги, адсорбированной поверхностью керамики.

Диэлектрические потери в керамике с закрытой пористостью резко проявляются при высокой напряженности поля, когда имеет место ионизация газовых включений.

Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ керамического конденсатора от напряженности электрического поля показана на рис. 1-8.

Если считать, что $\operatorname{tg} \delta$ в первом приближении при некоторых значениях напряженности поля пропорционален E , то удель-

Тангенс угла диэлектрических потерь системы параллельно включенных конденсаторов определяется по формуле

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\operatorname{tg} \delta_1 C_1 + \operatorname{tg} \delta_2 C_2}{C_1 + C_2}.$$

Если конденсаторы включены последовательно, то простое выражение для результирующего угла потерь может быть получено лишь при малых значениях $\operatorname{tg} \delta$ составляющих конденсаторов, когда распределение напряжений осуществляется только за счет емкостных сопротивлений:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C_2 \operatorname{tg} \delta_1 + C_1 \operatorname{tg} \delta_2}{C_1 + C_2}.$$

1-5. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Электрическая прочность определяется значением напряженности электрического поля при пробое (или при неполном пробое) диэлектрика.

Электрическая прочность находится путем отнесения величины пробивного напряжения к толщине диэлектрика в месте пробоя:

$$E_{\text{пр}} = \frac{U_{\text{пр}}}{h}.$$

Электрическая прочность диэлектриков выражается в *кв/см* или *кв/мм*.

Различают четыре механизма разрушения диэлектрика в электрическом поле:

1) электрический пробой макроскопически однородных диэлектриков;

2) электрический пробой неоднородных диэлектриков;

3) тепловой пробой;

4) химический пробой.

Каждый из указанных механизмов пробоя может иметь место для одного и того же материала в зависимости от характера электрического поля — постоянного или переменного, импульсного, низкой или высокой частоты, наличия в диэлектрике дефектов, в частности закрытых пор, условий охлаждения.

Электрический пробой макроскопически однородных диэлектриков характеризуется весьма быстрым развитием (он протекает за время менее 10^{-7} — 10^{-8} сек), не обусловлен тепловой энергией, хотя величина электрической прочности при электрическом пробое зависит от температуры и сопровождается в своей начальной стадии разрушением диэлектрика в очень узком канале.

Электрический пробой по своей природе является чисто электронным процессом, когда из немногих начальных электронов создается электронная лавина. Согласно современным представлениям, свободные электроны, всегда находящиеся в твердом теле, рассеивают энергию своего движения, накопленную в электрическом поле, за

счет возбуждения упругих колебаний кристаллической решетки. Электроны, достигшие определенной критической скорости, производят отщепление новых электронов, и стационарное состояние нарушается, т. е. возникает ударная ионизация электронами в твердом теле.

Чисто электрический пробой имеет место, когда исключено влияние проводимости и диэлектрических потерь, обуславливающих нагрев материала, а также отсутствует ионизация газовых включений.

В случае однородного поля и полной однородности структуры материала пробивные напряжения при электрическом пробое могут служить мерой электрической прочности вещества как такового. Такие условия удается наблюдать для монокристаллов щелочно-галогидных соединений и некоторых органических полимеров. По данным Е. К. Завадовской и А. А. Воробьева, в этом случае $E_{пр}$ достигает более $10 \cdot 10^6$ в/см.

Электрический пробой неоднородных диэлектриков характерен для технических диэлектриков, которые в подавляющем большинстве случаев содержат газовые включения. Так же как и электрический пробой однородного диэлектрика, он отличается весьма быстрым развитием. Поэтому наблюдающееся в ряде случаев необратимое изменение свойств диэлектрика, его старение, требующее длительного времени, следует рассматривать как начало химической формы пробоя. Принято считать, что в однородном поле пробивные градиенты стекол, фарфора и ряда других твердых диэлектриков не зависят от толщины образца. Однако основные работы по изучению влияния степени однородности поля на электрическую прочность проводились лишь со стеклом при очень малых толщинах образцов от 0,05 до 0,2—0,5 мм, когда число дефектов невелико.

Данные, приведенные на рис. 1-9 и 1-10, показывают, что с увеличением толщины образца усиливается неоднородность структуры, возрастает количество слабых мест, газовых включений и резко снижаются пробивные напряженности как в однородном, так и в неоднородном полях.

В табл. 1-3 показано, как влияет вид приложенного напряжения на электрическую прочность стекла и керамики.

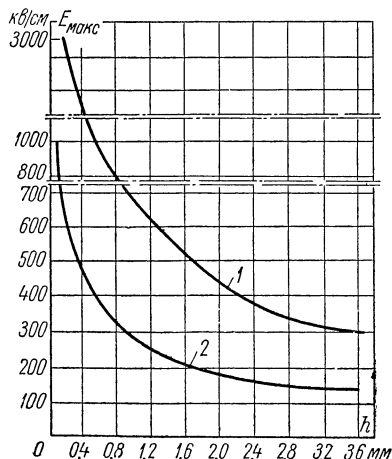


Рис. 1-9. Зависимость электрической прочности силикатного стекла от толщины образца при $f = 50$ гц при однородном (1) и неоднородном (2) поле.

Резкое уменьшение электрической прочности керамики при толщинах стенки образцов 1,5 мм и более становится очень заметным при высоких частотах. Рабочие градиенты в этом случае составляют всего 10—20 кВ/см, причем ограничиваются они не тепло-

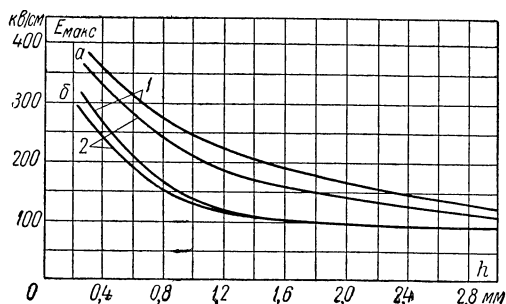


Рис. 1-10. Зависимость электрической прочности ультрафарфора (а) и рутиловой керамики (б) от толщины образца при $f = 50$ гц.
1 — однородное поле; 2 — неоднородное поле.

вым пробоем. Применение принудительного охлаждения (водяного) для мощных высокочастотных конденсаторов, повышающее реактивную мощность по нагреву в 10—15 раз, не позволяет все же увеличивать рабочие напряженности на керамическом диэлектрике.

Таблица 1-3

Электрическая прочность стекла и керамики

Наименование материала	Толщина образца	$E_{\text{пр}}$ [кВ/см] при испытании в масле	
		при постоянном напряжении	при $f = 50$ гц ($E_{\text{макс}}$)
Рутиловая керамика	0,3	350	270
	1,5	175	105
	3,0	120	85
Корундовая керамика (ультрафарфор)	0,3	410	360
	1,5	250	170
	3,0	190	110
Силикатно-щелочное стекло	1,5	300	220
	2,5	220	150

При недоброкачественном технологическом процессе изготовления керамических изделий, когда в материале образуются крупные закрытые поры (диаметром до 0,5—1,0 мм), разрушение керамики в поле высокой частоты имеет особый характер. В этом случае пробой обуславливается механическими напряжениями, возникающими между сильно нагретыми за счет ионизационных потерь стенками закрытой поры и менее нагретым объемом диэлектрика. По достижении термомеханическими напряжениями величин, превосходящих предел прочности материала, диэлектрик разрывается, растрескивается. Перед пробоем часто наблюдаются отдельные точечные свечения, связанные с ионизацией газовых включений.

Неравномерный разогрев керамических диэлектриков в сильных высокочастотных полях приводит к появлению термоупругих напряжений: более нагретые области диэлектрика оказываются в сжатом, а более холодные в растянутом состоянии. Если перепад температур в диэлектрике велик, то термоупругие напряжения могут достигнуть разрушающих механических напряжений, вызывающих растрескивание керамики. Особенно опасны крупные поры. В сильных полях газ в порах ионизируется, что ведет к дополнительному тепловыделению и разогреву стенок поры выше средней температуры диэлектрика.

Количество тепла, выделяющегося в поре в единицу времени, пропорционально частоте и объему поры. Крупные поры, как правило, являются причиной разрушения керамических изоляторов на высоких частотах. Газ в мелких порах ионизируется только в очень сильных электрических полях. Тепло, выделяющееся в ионизированной мелкой поре, недостаточно, чтобы нагреть стенки такой поры.

Х и м и ч е с к и й п р о б о й имеет особенно существенное значение при повышенных температурах и высокой влажности воздуха. Этот вид пробоя наблюдается при постоянном и переменном напряжениях низкой частоты, когда в материале развиваются электролитические процессы, обуславливающие необратимое уменьшение сопротивления изоляции (электрохимическое старение керамики). Кроме того, химический пробой может возникнуть при высоких частотах, если в закрытых порах диэлектрика происходит ионизация газа, сопровождающаяся восстановлением окислов металлов переменной валентности.

Химический пробой требует для своего развития длительного времени, поскольку он связан с явлением электровосстановления, переходом ионов в атомы или ионы с пониженным зарядом.

В керамике, содержащей окислы металлов переменной валентности (например, TiO_2), химический пробой встречается значительно чаще, чем в керамике, состоящей из окислов алюминия, кремния, магния, бария.

Наличие щелочных окислов в алюмосиликатной керамике способствует возникновению химического пробоя и ограничивает допустимую рабочую температуру. При химическом пробое, наблюдае-

мом при постоянном напряжении и низких частотах в условиях повышенных температур или высокой влажности воздуха, большую роль играет материал электрода. Как отмечалось выше, серебро, способное диффундировать в керамику, облегчает химический пробой, в противоположность, например, золоту.

Тепловым пробоем возникает в том случае, когда количество тепла, выделяющегося в диэлектрике за счет электропроводности или диэлектрических потерь, превышает количество тепла, которое может рассеиваться в данных условиях; при этом нарушается тепловое равновесие и процесс приобретает лавинообразный характер.

Явление теплового пробоя сводится к разогреву материала в электрическом поле до температур, соответствующих расплавлению, растрескиванию, обугливанию и пр. Величина напряжения при тепловом пробое является характеристикой не только материала, но и изделия, в противоположность электрическому пробое, где пробивная напряженность может служить характеристикой материала с точки зрения электрической прочности. Пробивное напряжение, обусловленное нагревом диэлектрика, связано с частотой тока, условиями охлаждения, температурой окружающей среды и др. Кроме того, «тепловое пробивное напряжение» зависит от теплостойкости материала; органические диэлектрики (например, полистирол) имеют более низкие значения тепловых пробивных напряжений, чем неорганические (кварц, керамика), при прочих равных условиях, хотя бы только вследствие их малой теплостойкости.

Температура нагрева изолятора, помещенного в поле высокого напряжения, устанавливается, когда тепловыделение становится равным теплоотдаче в окружающую среду. В большинстве случаев теплоотвод обуславливается конвекцией воздуха.

Чтобы температура изолятора не превзошла некоторое критическое значение, выше которого неизбежно тепловое разрушение материала, следует правильно установить допустимое напряжение.

Если считать, что весь теплоперепад происходит вне диэлектрика, то рабочее напряжение можно найти, приравняв тепловыделение количеству отводимого тепла при заданной температуре поверхности изолятора, согласно формуле

$$U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta = \sigma S (t_{\text{раб}} - t_0),$$

где U — напряжение, в;

ω — угловая частота;

C — емкость изолятора, ф;

$\operatorname{tg} \delta$ — тангенс угла потерь при рабочей температуре;

σ — коэффициент теплоотдачи, $\text{вт/град} \cdot \text{см}^2$;

S — поверхность изолятора, см^2 ;

$t_{\text{раб}}$, t_0 — температуры поверхности изолятора и окружающей среды.

Формула позволяет с достаточной точностью рассчитывать допустимое напряжение изделий с известной электрической емкостью и хорошей теплопроводностью диэлектрика, например, для керамических конденсаторов.

Уравнение теплового баланса можно построить графически для разных температур поверхности изолятора, приняв, что $\operatorname{tg} \delta$ во всех точках изолятора одинаков. Кривые a, b, c на рис. 1-11 представляют собой мощность, выделяющуюся в изоляторе за счет диэлектрических потерь, в зависимости от температуры; форма этих кривых определяется соответствующей зависимостью $\operatorname{tg} \delta$. Таким образом, кривые a, b, c можно рассматривать как $\operatorname{tg} \delta = f(t)$ в масштабе реактивной мощности изолятора при данном напряжении и частоте тока. Такое положение является справедливым, если считать, что диэлектрическая проницаемость материала или, точнее, емкость изолятора не изменяется с температурой, что можно принять для практических расчетов.

Прямая d представляет зависимость теплоотода с поверхности изолятора от температуры. Тангенс угла наклона этой прямой равен произведению поверхности изолятора на коэффициент теплоотдачи. Прямая d пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей температуре окружающей среды t_0 .

Разность температур между $t_{кр}$ и $t_{раб}$ (кривая a) указывает на допустимый перегрев изолятора по отношению к рабочей температуре за счет внешних источников тепла. Качество различных изоляторов будет тем выше, чем больше разность $t_{кр} - t_{раб}$ при прочих равных условиях.

На рис. 1-11 представлены два других, возможных при неправильном расчете изолятора, тепловых состояния, уже нестационарных и неустойчивых. Кривая b соответствует случаю, когда $t'_{раб}$ и $t'_{кр}$ совпадают и, таким образом, изолятор не имеет никакого запаса по перегреву: малейшее повышение рабочего напряжения или небольшой нагрев за счет постороннего источника тепла приведет к разрушению изолятора. Напряжение, вычисленное для этого критического случая, рассматривается как пробивное при тепловом пробое. Кривая c соответствует неправильно выбранному напряжению, когда данный изолятор перегружен реактивной мощностью и стационарное состояние его невозможно.

Подробные аналитические расчеты электрической прочности изоляции при тепловом пробое были впервые выполнены акад. В. А. Фоком. Эти расчеты предполагают экспоненциальную зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры и одномерное температурное поле.

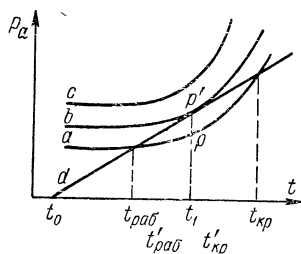


Рис. 1-11. Кривые тепловыделения в зависимости от температуры при различных значениях реактивной мощности.

1-6. РАЗРЯДНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ ПО ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА

Разряд по поверхности диэлектрика возникает, как правило, при более низких напряжениях, чем в случае, когда между электродами находится только воздух.

На величину разрядного напряжения оказывают влияние следующие факторы:

- 1) форма электрического поля, обусловленная конфигурацией электродов и диэлектрика;
- 2) частота поля;
- 3) состояние поверхности (загрязненная, увлажненная и др.);

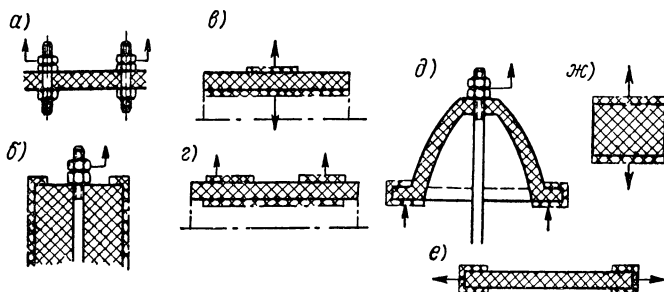


Рис. 1-12. Упрощенные макеты типовых изоляторов с различным расположением электродов.

4) емкость изолятора, определяемая величиной ϵ' и размерами конструкции;

5) плотность воздуха (температура, давление).

Форма электрического поля особенно существенно сказывается на величине разрядного напряжения. Частота поля и состояние поверхности проявляются в большей или меньшей степени, смотря по тому, насколько однородно электрическое поле изолятора.

Технические детали в отношении поверхностного разряда можно свести к четырем простым конфигурациям.

1. Пластины или цилиндры с цилиндрическими электродами, вставленными параллельно друг другу или концентрически (рис. 1-12, а и б). Таким путем монтируются всевозможные платы, панели, щитки из керамики или пластмассы, а также конденсаторы с коаксиальными электродами (согласно рис. 1-12, б), например серные.

2. Трубка, пластина, с плотно прилегающими к поверхности электродами, как показано на рис. 1-12, в и г. Такое расположение электродов характерно, например, для цилиндрических вводов или трубчатых низковольтных конденсаторов, оформляемых путем металлизации их поверхности.

3. Проходной изолятор с центральным стержнем и концентрическим фланцем у основания, подвесной, палочный или опорный изолятор (рис. 1-12, д и е).

4. Опорный изолятор или плоский конденсатор (рис. 1-12, ж) с плотно прилегающими к поверхности электродами.

Для изделий первого типа разрядные напряжения тем выше, чем больше диаметры электродов, т. е. чем однороднее поле.

Неплотное прилегание электродов к диэлектрику (наличие воздушного зазора) вызывает ионизацию газа, что определяет более раннее перекрытие. Чем выше диэлектрическая проницаемость материала, тем этот эффект выражен заметнее.

Изделия второго типа характеризуется резко неоднородным электрическим полем и низкими значениями разрядных напряжений. При острых электродах, на поверхности изолятора независимо от материала диэлектрика разрядные напряжения при расстоянии между электродами, например, 20 мм составляют 6—7 кВ на радиочастоте и 13—15 кВ на промышленной частоте и мало меняются с увеличением расстояния при высокой частоте. Тот факт, что напряжения перекрытия при высокой частоте значительно ниже, чем при технической частоте, объясняется эффектом быстрого прорастания короны при радиочастотах, поддерживаемой емкостным током.

Диэлектрическая проницаемость материала может влиять на величину разрядного напряжения. При повышенных значениях ϵ' материала и неплотном прилегании

электродов к диэлектрику имеет место раннее возникновение короны в воздушном зазоре из-за неравномерного распределения падения напряжения между воздухом и твердым диэлектриком.

Загрязнения, увлажнение поверхности при высокой частоте мало сказываются на величине разрядного напряжения.

Чтобы повысить напряжение перекрытия, в этом случае применяются утолщения диэлектрика у краев электродов с полусферическими выточками, как показано на рис. 1-13.

Прокладной изолятор, приведенный на рис. 1-12, д, отличается малой емкостью между электродами и высокими значениями разрядных напряжений, в противоположность цилиндрическому вводу, приведенному на рис. 1-12, б.

Четвертый случай — конструкция изолятора, обуславливающая создание поля близкого к однородному, — представляет большой технический интерес, так как дает возможность при малых расстояниях получать очень большие разрядные напряжения.

Однородное поле изолятора легко искажается при загрязнении поверхности проводящими включениями; поэтому изоляторы с од-

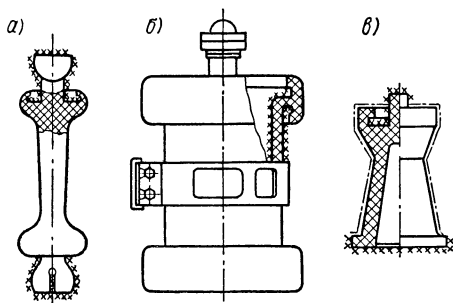


Рис. 1-13. Антенный изолятор (а), трубчатый конденсатор (б) и конический изолятор с полусферическими выточками на краях (в).

нородным электрическим полем должны иметь чистую поверхность.

Атмосферная влажность чрезвычайно сильно влияет на величины разрядных напряжений изоляторов с однородным полем при технической частоте и мало сказывается при высоких частотах.

При технической частоте повышение относительной влажности воздуха с 60 до 80—90% снижает разрядные напряжения на боковых изоляторах (или конденсаторах) на 40—50%.

Пробивное напряжение воздуха зависит от давления, как это следует из рис. 1-14. При повышении давления газа коронное и

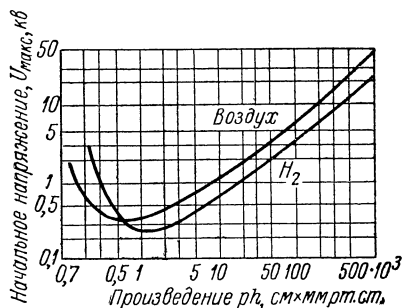


Рис. 1-14. Зависимость пробивного напряжения от произведения давления p на межэлектродное расстояние h для воздуха и водорода. $f = 50$ гц.

пробивное напряжения в нем возрастают как при низкой, так и при высоких частотах, ибо длина свободного пути электрона уменьшается.

Минимальные пробивные напряжения в однородном поле при расстоянии между электродами 1 см для различных газов лежат при давлениях от 0,5 до 4 мм рт. ст. Для воздуха минимальное пробивное напряжение в узкой щели с однородным полем составляет около 370 в. В неоднородном электрическом поле минимальные пробивные напряжения могут быть очень низкими.

Сжатый газ обладает высоким начальным и пробивным напряжениями, не имеет диэлектрических потерь и поэтому с успехом может быть использован как диэлектрик в высоковольтных высокочастотных конденсаторах для колебательных контуров.

Наоборот, пониженная плотность воздуха, которая практически сказывается или на больших высотах, или при повышенных температурах, ведет к резкому снижению разрядных напряжений.

Повышение температуры изолятора с 20 до 70—80°С снижает разрядное напряжение при постоянном токе до 35%, в зависимости от конфигурации изолятора.

Пробой высокого вакуума связан с вырыванием электрона из электродов и наблюдается при очень высоких напряженностях свыше 1000 кВ/см. При больших расстояниях между электродами, в условиях высокого вакуума, пробивная напряженность уменьшается по сравнению с указанным предельным значением. Это объясняется нарушением вакуума в связи с возможным выделением из электродов окклюдированного в них газа и частичным испарением электродного металла под действием ударов электронов, эмиттируемых катодом.

1-7. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Обычно наблюдаемую на практике механическую прочность различных изделий можно определить как техническую прочность, так как она значительно ниже теоретической прочности, свойственной веществу в силу его физической природы.

Только при специальных условиях опыта экспериментальные данные по механической прочности ряда тел близко совпадают с расчетными. Это относится как к кристаллическим веществам, так и к аморфным.

Академик Иоффе совместно с Кирпичевой и Левитской показали, что каменная соль при разрыве ее под водой имеет прочность более 6000 кг/см^2 .

Причиной низкой прочности технических материалов являются микроскопические трещины на поверхности образцов. Вероятность того, что на поверхности окажутся опасные неоднородности, тем меньше, чем меньше поперечное сечение.

Различают материалы, характеризующиеся при обычных температурах и скоростях приложения нагрузки так называемым хрупким разрушением (керамика, стекла), и материалы с пластической деформацией (металлы). У керамики предел упругости и предел прочности при статическом растяжении почти совпадают.

В табл. 1-4 приведены значения модуля упругости, а также предела прочности при статическом растяжении и сжатии для керамики и металла. Керамика имеет прочность при сжатии большую, чем некоторые металлы, и уступает металлам по прочности при растяжении.

Исключительно большое значение имеет при механической нагрузке степень равномерности распределения усилий по сечению изделия.

Влияние шлифования поверхности радиофарфорового изолятора на разрушающую нагрузку при испытании образцов на сжатие между стальными гладкими плитами можно видеть из следующих примеров.

Для цилиндра диаметром 20 мм и высотой 25 мм при нешлифо-

Таблица 1-4

Механические свойства различных материалов

Наименование материала	Модуль упругости, кг/см^2	Предел прочности, кг/см^2	
		при растяжении	при сжатии
Сталь	$2,1 \cdot 10^6$	5000—20 000	—
Чугун	$(0,75 \div 1,05) \cdot 10^6$	1200—3200	7000—8500
Стеатит	$(0,9 \div 1,1) \cdot 10^6$	550—850	8500—9500
Дюралюминий . . .	$(0,65 \div 0,75) \cdot 10^6$	3800—6000	—

ванной торцевой поверхности предел прочности при статическом сжатии составляет 1500—2000 кг/см^2 ; в случае тщательно шлифованной поверхности он доходит до 5500—6000 кг/см^2 .

Для боченочного изолятора диаметром 200 мм и высотой 200 мм при нешлифованной поверхности предел прочности при сжатии составляет 800—1000 кг/см^2 , а при тщательно шлифованной поверхности достигает 2000—2500 кг/см^2 . Прокладка из картона или мягкой меди, как показывает опыт, не повышает разрушающих усилий.

Прочность керамики обычно определяется соотношением аморфной и кристаллической фаз. У алюминоксида с резко выраженной мелкокристаллической структурой предел прочности при статическом изгибе доходит до 4000 кг/см^2 даже при больших сечениях; у фарфора,

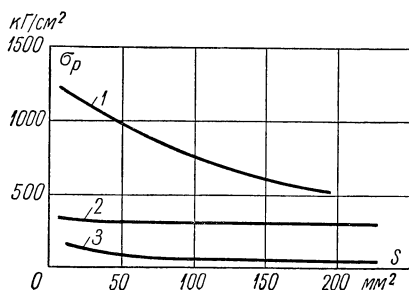


Рис. 1-15. Зависимость предела прочности при растяжении плотной и пористой керамики от площади поперечного сечения образца.

1 — плотный стеатит; 2 — шамот; 3 — пористый стеатит.

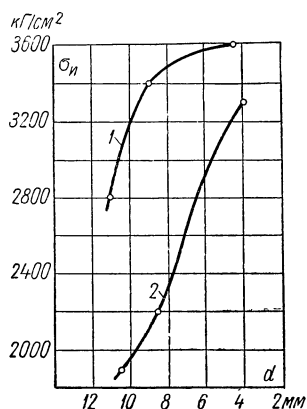


Рис. 1-16. Предел прочности при статическом изгибе корундовой керамики в зависимости от диаметра образца при разной степени помола массы.

1 — тонкий помол, остаток на сите № 120 — около 0,2%, длительность помола 35 час, 2 — грубый помол, остаток на сите № 100 — около 0,5%, длительность помола 16—17 час.

керамики с содержанием аморфной фазы до 60% предел прочности при изгибе составляет всего лишь 400—600 кг/см^2 .

Из рис. 1-15 видно, что прочность пористой керамики значительно меньше, чем плотной, и предел прочности при растяжении мало меняется при увеличении сечения образца.

Напротив, механическая прочность плотной керамики и стекла, как отмечалось выше, резко падает при возрастании площади сечения изделия.

На рис. 1-16 приведены кривые зависимости механической прочности от площади сечения стержней из корундовой керамики.

Влияние глазури на механическую прочность керамики сказывается по-разному, в зависимости от знака напряжений в слое гла-

зури. Как явствует из рис. 1-17, напряжения сжатия, возникающие, когда температурный коэффициент линейного расширения глазури меньше, чем у керамики, повышают, а растягивающие напряжения (возникающие при обратном соотношении температурных коэффициентов линейного расширения) уменьшают прочность керамики.

Механическая прочность керамики находится в тесной зависимости от температуры обжига, тонины помола массы и в некоторых случаях от состава газовой среды при обжиге. Механическая прочность имеет максимальное значение лишь при строго определенных условиях обжига, устанавливаемых для каждого материала.

С повышением температуры механическая прочность керамических материалов на основе чистых окислов снижается, а в случае материалов с заметным содержанием стекловидной фазы — повышается.

Механическая прочность материалов с хрупким разрушением в значительной мере предопределяет также их термическую стойкость, что видно из следующего выражения:

$$F = \frac{\sigma_p}{\alpha E_{ю}} \sqrt{K_t} = \frac{\sigma_p}{\alpha E_{ю}} \sqrt{\frac{\lambda}{\rho c}},$$

где F — термическая стойкость;
 σ_p — предел прочности при растяжении;

$E_{ю}$ — модуль упругости;

α — температурный коэффициент линейного расширения;

K_t — температуропроводность;

λ — удельная теплопроводность;

ρ — плотность;

c — теплоемкость.

В свою очередь многократные термические удары вызывают заметное снижение механической прочности.

Иллюстрацией взаимосвязи между механической прочностью и термической стойкостью керамики могут служить следующие опыты, проведенные А. М. Эйделькинд.

Образцы талько-шамотной и цирконовой керамики в виде стержней диаметром 8—10 мм и длиной 80 мм подвергались нагреву в электрическом муфеле до 800°C в течение 4—5 час, выдерживались при конечной температуре 1 час, а затем быстро извлекались из муфеля и охлаждались струей сжатого воздуха.

В табл. 1-5 приведены значения предела прочности при статическом изгибе образцов до теплового воздействия, а также после 10 и 20 теплосмен.

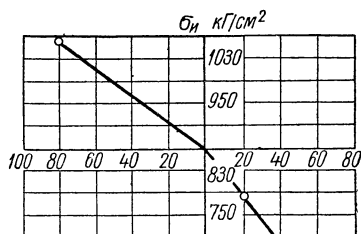


Рис. 1-17. Предел прочности при изгибе $\sigma_{из}$ (в условных единицах) в зависимости от внутренних напряжений в слое глазури.

Таблица 1-5

Механическая прочность керамики в зависимости от теплового воздействия

Наименование керамики	Предел прочности при статическом изгибе					
	до теплового воздействия		после 10 теплосмен		после 20 теплосмен	
	кг/см ²	%	кг/см ²	%	кг/см ²	%
Талько-шамотная . .	610	100	201	33	—	0
Цирконовая	1828	100	1645	90	1517	83

ГЛАВА ВТОРАЯ

РАДИОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

2-1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
О РАДИОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Любой керамический материал является сложной многофазной системой. В керамике следует различать:

- 1) кристаллическую фазу;
- 2) стекловидную фазу;
- 3) газовую фазу.

К р и с т а л л и ч е с к а я ф а з а керамики представляет собой определенные химические соединения или твердые растворы этих соединений. Свойства кристаллической фазы — значения относительной диэлектрической проницаемости, температурного коэффициента линейного расширения, механической прочности и других — соответственно определяют и свойства керамического материала. Можно указать до тридцати видов соединений, используемых в производстве радиокерамики.

Особое практическое значение получили перечисленные в табл. 2-1 системы кислородных соединений кремния, титана и циркония.

С т е к л о в и д н а я ф а з а представляет собой прослойки стекла, связывающие кристаллическую фазу. Количество стекловидной фазы в радиокерамике зависит от содержания минерализаторов, плавней и глинистых веществ, способствующих процессу спекания. Чем больше содержание стекловидной фазы, тем менее заметны характерные свойства керамики, обусловленные кристаллической фазой.

Некоторые радиокерамические материалы содержат большое количество стекловидной фазы — свыше 30—40% (например, радиофарфор). Особенностью такой керамики является сравнительно невысокая механическая прочность и ограниченные возможности в отношении электрических показателей.

Таблица 2-1

Системы кислородных соединений некоторых металлов

Системы	Основное значение
$\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	Для получения материалов с невысокой диэлектрической проницаемостью, предназначенных главным образом для изготовления установочных деталей
$\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ $\text{CaZrO}_3 - \text{CaTiO}_3$ $\text{MgTiO}_4 - \text{CaTiO}_3$ $\text{CaSnO}_3 - \text{CaZrO}_3 - \text{CaTiO}_3$	Для получения керамики с повышенным значением диэлектрической проницаемости, используемой в основном для изготовления высокочастотных конденсаторов
$\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$ $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$ $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ $\text{SrTiO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	Для получения сегнетокерамики

Большинство новых видов радиокерамики для установочных деталей, конденсаторов, пьезоэлементов и магнитопроводов содержит весьма незначительное количество стекловидной фазы. Небольшие добавки стеклообразующих компонентов (глинистых веществ) в такие керамические материалы часто повышают их механическую прочность, а также благоприятно сказываются на технологии изготовления изделий.

Газовая фаза представляет собой газы, находящиеся в закрытых порах керамики. Количество газовой фазы зависит в основном от способа оформления заготовок керамических изделий и режима обжига. В соответствии с содержанием газовой фазы керамику разделяют на плотную, без открытых пор и пористую. При открытой пористости резко снижаются, даже в условиях нормальной влажности, все технические показатели материала. При заметной закрытой пористости наблюдается снижение механической и электрической прочности, а также рост диэлектрических потерь при высоких напряжениях.

2-2. КЛАССИФИКАЦИЯ РАДИОКЕРАМИКИ ПО ГОСТ

Утвержденный в 1957 г. ГОСТ 5458-57 «Материалы керамические радиотехнические» охватывает восемь классов радиокерамики (табл. 2-2).

Рецептуру материалов, так же как и исходное сырье, ГОСТ 5458-57 не оговаривает. Различные заводы выбирают рецептуру керамики, исходя из местных условий — сырьевой базы, имеющегося оборудования, инструмента, кадров.

Материалы керамические радиотех

Тип материала	Класс	Группа	Относительная диэлектрическая проницаемость при $+20 \pm 5^\circ \text{C}$	Температурный коэффициент емкости образца, $град^{-1}$	Тангенс угла потерь		
					при температуре,		
					$+20 \pm 5$	$+80 \pm 5$	
Высокочастотные материалы с относительной диэлектрической проницаемостью выше 12	I	a	130—190	$-(1300 \pm 200) \cdot 10^{-6}$	0,0006	0,0008	
		б	65—100	$-(700 \pm 200) \cdot 10^{-6}$	0,0006	0,0008	
	II	a	31—50	$-(80 \pm 30) \cdot 10^{-6}$	0,0006	0,0008	
		б	17—30	$-(50 \pm 20) \cdot 20^{-6}$	0,0006	0,0008	
	III	—	12—30	$+(30 \pm 20) \cdot 10^{-6}$	0,0006	0,0008	
	Высокочастотные материалы с относительной диэлектрической проницаемостью ниже 9	IV	a	He более 7,5	$+(110 \pm 30) \cdot 10^{-6}$	0,001	0,0012
б			He более 8	0,002		0,003	
в			He более 7,5	$+(60 \pm 20) \cdot 10^{-6}$	0,0006	0,0008	
V		—	He более 9	$+(110 \pm 30) \cdot 10^{-6}$	0,0012	0,0018	

Таблица 2-2

нические согласно ГОСТ 5458-57

диэлектрических (не более)		Удельное объемное сопротив- ление при 100°С, ом · см (не менее)	Электри- ческая прочность, кв/мм (не менее)	Предел прочности при стати- ческом изгибе, кг/см ² (не менее)	Темпера- турный коэффи- циент линейного расшире- ния, град ⁻¹ (не более)	Рекомендуемая область применения
°С	после увлажне- ния					
+ 100 ± 5						
0,001	0,0008	10 ¹¹	6	800	12 · 10 ⁻⁶	Для контурных и разделительных кон- денсаторов, не опре- деляющих стабиль- ность частоты
0,0012	0,0008	10 ¹¹	8	800	8 · 10 ⁻⁶	Для контурных термокомпенсирую- щих и разделитель- ных конденсаторов
0,0010	0,0008	10 ¹¹	8	700	8 · 10 ⁻⁶	Для конденсаторов высокой стабиль- ности
0,0012	0,0008	10 ¹¹	8	700	8 · 10 ⁻⁶	
0,0012	0,0008	10 ¹¹	8	700	8 · 10 ⁻⁶	
Не нор- мируется	0,0012	10 ¹¹	20	1400	8 · 10 ⁻⁶	Для мелких (а) и крупных (б) устано- вочных деталей
	0,0012	10 ¹¹	20	1400	8 · 10 ⁻⁶	
	0,0008	10 ¹¹	20	800	3 · 10 ⁻⁶	Для катушек ин- дуктивности высокой стабильности и вы- сокочастотных кон- денсаторов
	0,0015	10 ¹²	20	2000	6 · 10 ⁻⁶	Для мелких и среднегабаритных де- талей с высокой ме- ханической проч- ностью и термостой- костью

Тип материала	Класс	Группа	Относительная диэлектрическая проницаемость при $+20 \pm 5^\circ\text{C}$	Температурный коэффициент емкости образца, град^{-1}	Тангенс угла потерь		
					при температуре,		
					$+20 \pm 5$	$+80 \pm 5$	
Высокочастотные материалы с относительной диэлектрической проницаемостью ниже 9	VI	—	Не более 7,5	Не нормируется			
	VII	—		$+(200 \pm 100) \cdot 10^{-6}$	0,005	0,007	
Низкочастотные материалы с относительной диэлектрической проницаемостью выше 1000	VIII	а	Не менее 2800	Не нормируется	0,04	0,05	
		б	Не более 2000	Не нормируется	0,04	0,05	
		в	Не менее 1000	**	0,005	0,005	

* Измерение должно производиться при температуре $+300 \pm 10^\circ\text{C}$.

** Изменение диэлектрической проницаемости в интервале от -60 до $+100^\circ\text{C}$ при $+20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Примечания. 1. Для материалов класса VIII, группы б, в случае, измерение пьезомодуля d_{31} , величина которого должна быть не менее $1,5 \cdot 10^{-6}$

2. Материалы классов IV и V могут применяться для изготовления конденсаторов, а предел прочности при статическом изгибе должен быть не менее

Известно, например, большое разнообразие вариантов рецептуры стеатита, причем некоторые его марки предназначаются главным образом для прессования и штампования, другие для горячего литья и т. п. В связи с указанным количеством керамических материалов, изготавливаемых на заводах радиотехнической промышленности, значительно больше, чем число классов и групп, записанных в общесоюзном стандарте.

В результате обобщения опыта отдельных заводов и выбора оптимальных составов выявлены типовые рецептуры (марки) материалов по каждому классу и группе ГОСТ.

диэлектрических (не более)		Удельное объемное сопротив- ление при 100°С, ом · см (не менее)	Электри- ческая прочность, кв/мм (не менее)	Предел прочности при стати- ческом изгибе, кг/см ² (не менее)	Темпера- турный коэффи- циент линейного расшире- ния, град ⁻¹ (не более)	Рекомендуемая область применения
°С	после увлажне- ния					
+100 ± 5						
0,0012 *	Не нор- мируется	10 ¹²	Не нор- мируется	600	6 · 10 ⁻⁶	Для изоляторов, применяемых внутри вакуумных приборов
Не нор- мируется	0,060	10 ¹¹	18	600	6 · 10 ⁻⁶	Для установочных деталей, не опреде- ляющих стабиль- ность аппаратуры
Не нор- мируется	0,07	10 ¹⁰	2	500	12 · 10 ⁻⁶	Для конденсаторов низкой частоты и постоянного тока
	0,10	10 ¹⁰	3	500	12 · 10 ⁻⁶	Для пьезоэлектри- ческих преобразова- телей и конденса- торов низкой частоты
	0,007	11 ¹¹	6	500	12 · 10 ⁻⁶	Для конденсаторов низкой частоты и постоянного тока

не более $\pm 35\%$ по отношению к диэлектрической проницаемости при темпера-

когда они предназначены для изготовления преобразователей, производится (СГС).

саторов, при этом верхний предел их диэлектрической проницаемости не огра-
800 кг/см².

В ГОСТ указана рекомендуемая область применения радиокерамики различных классов и групп. Так, например, из табл. 2-2 следует, что для изготовления высокочастотных конденсаторов применяются материалы I, II, III классов всех групп.

Исходное сырье для некоторых видов керамики классов II и III (двуокись олова) является сравнительно дорогим и дефицитным, и выполнение крупногабаритных высоковольтных конденсаторов из этих материалов, как правило, не оправдывается.

Материалы классов IV, V и VII применяются для изготовления всевозможных установочных деталей, изоляторов, катушек индук-

тивности, а также высокочастотных конденсаторов небольшой емкости на низкие и высокие напряжения (классы IV и V).

Керамика по классу VI, предназначенная для внутриламповой изоляции, отличается очень малым тангенсом угла потерь, не содержит глинистых веществ и имеет пористую структуру. К материалам этого класса относятся пористый алюминоксид, а также некоторые марки стеатита и ультрафарфора. Пористость обусловлена требованиями к точности размеров изделий, их термостойкости и минимальной междуэлектродной емкости.

Материалы класса VIII предназначаются для изготовления низкочастотных конденсаторов низкого и высокого напряжения, а также для пьезоэлектрических преобразователей и нелинейных элементов. К материалам класса VIII относится сегнетокерамика.

Материалы групп «а» и «в» класса VIII предназначаются для конденсаторов большой удельной емкости. При нормальной температуре диэлектрическая проницаемость керамики группы «а» в три-четыре раза больше, чем материалов группы «в», но у последних в области рабочих температур $\operatorname{tg} \delta$ значительно меньше. Это обстоятельство позволяет использовать материалы группы «в» класса VIII для изготовления импульсных конденсаторов и конденсаторов с пульсирующей составляющей рабочего напряжения.

Материалы группы «б» класса VIII предназначаются для изготовления элементов звукозаписывающих устройств, ультразвуковых излучателей и приемников, пьезометров и др.

В целом выбор области применения радиокерамики устанавливается на основе ее электрических и физико-механических свойств, а также с учетом технологических особенностей материала (пластичности) массы, ее абразивности, температуры спекания и т. п.

Исключительно быстрое развитие производства и применения радиокерамических материалов в настоящее время уже показало необходимость пересмотра ГОСТ.

Расширяется ассортимент радиокерамических материалов в связи с вновь введенными значениями температурного коэффициента емкости конденсаторов, увеличиваются предельные рабочие температуры, которые приводятся в соответствие с нормами Международной электротехнической комиссии (температура $+155^{\circ}\text{C}$), уточняются значения и других электрических и физико-механических характеристик радиокерамики. Эти изменения отражены в табл. 2-3, 2-4 и 2-5.

2-3. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РАДИОКЕРАМИКИ

Радиокерамические массы, так же как и технический фарфор, содержат в своем составе непластичные и пластичные компоненты. Однако, в отличие от фарфора, эти компоненты в радиокерамике имеют другое назначение.

Сырьевые материалы, применяемые в фарфоре, условно делятся на три группы: пластичные, непластичные и плавни.

Таблица 2-3

Высокочастотные материалы с относительной диэлектрической проницаемостью выше 12

Класс	Группа	Относительная диэлектрическая проницаемость при температуре $+20 \pm 5^\circ \text{C}$	Температурный коэффициент температурной погрешности $\times 10^6 \text{ град}^{-1}$ в интервале температур $20-80^\circ \text{C}$	Тангенс угла диэлектрических потерь $\times 10^4$ при частоте 1 МГц (не более)			Удельное объемное сопротивление, ом $\cdot \text{см}$, при температуре $+155^\circ \text{C}$ (не менее)	Электрическая прочность, кВ/мм (не менее)	Предел прочности при статическом изгибе, кГ/см ² (не менее)	Температурный коэффициент линейного расширения $\times 10^6 \text{ град}^{-1}$ в интервале температур $20-100^\circ \text{C}$ (не более)	Рекомендуемая область применения
				при температуре		после выжигания					
				$+20^\circ \text{C}$	$+155^\circ \text{C}$						
I	a	230—400	-3300 ± 1000	6	12	8	10^{10}	5	600	12	Для контурных и разделительных конденсаторов, не определяющих стабильности частоты
	б	130—190	-1300 ± 200	6	12	8	10^{10}	6	800	12	
II	a	65—100	-750 ± 100	6	12	8	10^{11}	8	800	8	Для контурных термостабилизаторов и разделительных конденсаторов
	б	45—65	-470 ± 90	6	10	8	10^{11}	8	800	8	
	в	40—60	-330 ± 60	6	10	8	10^{11}	8	800	8	
	г	35—50	-220 ± 40	6	10	8	10^{11}	8	800	8	
	д	30—45	-150 ± 40	6	10	6	10^{11}	8	800	8	
III	a	17—55	-75 ± 30	6	10	8	10^{11}	8	800	8	Для конденсаторов высокой стабильности
	б	17—50	-47 ± 20	6	10	8	10^{11}	8	800	8	
	в	17—45	-33 ± 20	6	10	8	10^{11}	8	800	8	
	г	17—40	0 ± 20	6	10	8	10^{11}	8	800	8	
	д	12—35	$+33 \pm 20$	6	10	8	10^{11}	8	800	8	

Высокочастотные материалы с относительной

Класс	Группа	Относительная диэлектрическая проницаемость при температуре $+20 \pm 5^\circ\text{C}$	Температурный коэффициент емкости образца $\times 10^6 \text{ град}^{-1}$ в интервале температур $20-80^\circ\text{C}$	Тангенс угла диэлектрических потерь $\times 10^4$ при частоте 1 МГц (не более)				Удельное объемное сопротивление, Ом·см (не менее) при температурах	
				при температурах			после увлажнения	125°C	155°C
				20°C	125°C	155°C			
IV	а	7,5	$+110 \pm 30$	10	15	—	12	10^{12}	—
	б	7,5	$+60 \pm 20$	4	—	8	6	—	10^{12}
	в	8,0	$+120 \pm 30$	4	—	10	6	—	10^{13}
	г	9,0	$+100 \pm 30$	4	—	8	6	—	10^{13}
V	а	9,0	$+100 \pm 30$	12	15	—	15	10^{12}	—
	б	9,5	$+100 \pm 30$	6	8	—	8	10^{13}	—
VI	—	8,0	Не нормируется	—	—	12 (300°C)	Не нормируется	—	10^{12} (300°C)
VII	а	8,0	$+120 \pm 30$	20	30	—	25	10^{12}	—
	б	7,5	$+200 \pm 100$	50	80	—	60	10^{11}	—

Низкочастотные материалы с относительной

Класс	Группа	Относительная диэлектрическая проницаемость при температуре $+20 \pm 2^\circ\text{C}$ (не менее)	Изменение относительной диэлектрической проницаемости в интервале $-40-+80^\circ\text{C}$, по отношению к ϵ' при $20 \pm 2^\circ\text{C}$	Тангенс угла диэлектрических потерь $\times 10^4$ при частоте 1000 Гц (не более)			
				при температуре		после увлажнения	
				$+20 \pm 2^\circ\text{C}$	$+85 \pm 2^\circ\text{C}$		
VIII	а	900	± 30	20	40	40	
	б	1000	± 10	200	150	350	
	в	2000	± 15	200	150	350	
	г	3500	± 50	250	150	400	
	д	8000	Не нормируется	250	150	400	

Таблица 2-4

диэлектрической проницаемостью ниже 10

Электрическая прочность, кВ/мм (не менее)	Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ² (не менее)	Температурный коэффициент линейного расширения $\times 10^6 \text{ град}^{-1}$ в интервале температур 20—100° С (не более)	Рекомендуемая область применения
20	1400	8	Для мелких установочных деталей
25	800	3	Для катушек индуктивности высокой стабильности и конденсаторов на высокие напряжения
25	1500	6	Для мелких и средних установочных деталей, конденсаторов на низкие и высокие напряжения
25	1500	11	Для вакуумплотных согласованных спаев, мелких установочных деталей и конденсаторов
20	2000	6	Для мелких и среднегабаритных деталей с высокой механической прочностью и термостойкостью
20	3000	6	Для микроминиатюрных и установочных деталей с повышенной механической прочностью и хорошей термостойкостью
Не нормируется	600	6	Для изоляторов, применяемых внутри вакуумных приборов
20	1400	6	Для крупных установочных деталей
18	600	6	Для установочных деталей, не определяющих стабильности аппаратуры

Таблица 2-5

диэлектрической проницаемостью выше 900

Изменение относительной диэлектрической проницаемости при увеличении напряженности постоянного электрического поля от нуля до рабочей напряженности, % (не более)		Удельное объемное сопротивление, Ом · см, при температуре $+85 \pm 2^\circ \text{C}$ (не менее)	Электрическая прочность, кВ/мм (не менее)	Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ² (не менее)	Температурный коэффициент линейного расширения $\times 10^6 \text{ град}^{-1}$ в интервале температур 20—100° С (не более)	Рекомендуемая область применения
1 кВ/мм	0,5 кВ/мм					
—	—	10 ¹¹	6	500	12	Для конденсаторов низкой частоты и постоянного тока
10	—	10 ¹¹	5	600	12	
20	—	10 ¹¹	5	600	12	
30	—	10 ¹¹	4	600	12	
—	30	10 ¹⁰	3	500	12	

Таблица 2-6

**Основные сырьевые материалы, применяемые в производстве
радиокерамики, и их назначение**

Наименование сырьевых материалов		Радиокерамические материалы, в которых данное сырье является	
		кристаллообразующим для получения указанных кристаллических фаз	минерализатором или стеклообразующим
Природное непластичное сырье	Тальк	Стеатитовые ($MgO \cdot SiO_2$ — клиноэнстатит)	Ультрафарфор
	Магнезит	Форстеритовые ($2MgO \cdot SiO_2$)	Ультрафарфор
		Стеатитовые ($MgO \cdot SiO_2$ — клиноэнстатит)	Высокоглиноземистые
		Форстеритовые ($2MgO \cdot SiO_2$)	
		Шпинелевые ($MgO \cdot Al_2O_3$)	
		Периклазовые (MgO)	Ультрафарфор
	Кальцит, мрамор, мел	Шпинеле-форстеритовые ($MgO \cdot Al_2O_3 + 2MgO \cdot SiO_2$)	
		Перовскитовые [$CaO \cdot TiO_2$; $Ca(Zr, Ti)O_3$]	
		Анортитовые ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	Корундо-муллитовые
	Волластонит	Волластонитовые ($CaO \cdot SiO_2$)	Глазури
	Циркон	Цирконовые ($ZrO_2 \cdot SiO_2$)	
	Кварцевый песок	Радиофарфор (SiO_2)	
	Плавленый шпат	—	
	Ашарит	—	
	Полевой шпат	—	
Природное пластичное сырье	Каолин	Корундо-муллитовые ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	Вводится в качестве стеклообразующего компонента или пластифицирующей добавки во многие радиокерамические массы
		Цельзиановые ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	
		Анортитовые ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	
	Глина	Радиофарфор ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	

Наименование сырьевых материалов		Радиокерамические материалы, в которых данное сырье является	
		кристаллообразующим для получения указанных кристаллических фаз	минерализатором или стеклообразующим
Продукты химической переработки сырья (непластичные)	Глинозем	Высокоглиноземистые (α - Al_2O_3)	Стеатитовые
	Двуокись титана	Рутитовые [TiO_2 ; (Ti , Zr) O_2] Перовскитовые ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ и др.) Титано-цирконовые ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ и др.) Сегнетокерамика ($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$)	—
	Двуокись циркония	Титано-цирконовые ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$) Цирконатовые [$\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$; $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ и др.]	Стеатитовые Перовскитовые
	Барий углекислый	Цельзиановые ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) Сегнетокерамика ($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ и др.), а также твердые растворы	—
	Стронций углекислый	Титано-стронциевые ($\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$)	Корундо-муллитовые
	Окись олова Окись цинка	Цирконатные Станнатные ($\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$) —	Цирконатные — Станнатные, титано-цирконовые, стеатитовые, глазури
	Окись свинца	Сегнетокерамика (PbNb_2O_6)	Глазури

Пластичные виды сырья являются основными компонентами фарфоровых масс. К этим видам сырья относятся глины и каолины.

Непластичные материалы вводятся в фарфор в качестве отошающих компонентов, которые способствуют уменьшению усадки при сушке и обжиге, а также облегчают и ускоряют процессы сушки деталей. К отошающим компонентам относятся кварц, кварцевые пески, измельченный керамический «череп» (черепок) и шамот.

Плавни вводятся в фарфоровые массы с целью снижения температуры спекания и повышения плотности керамики за счет образования легкоплавких силикатных стекол. В качестве плавней обычно используются полевые шпаты и пегматиты.

В радиокерамике непластичные виды сырья служат либо кристаллообразующими компонентами, либо минерализаторами и плав-

ниями, в зависимости от их количества и физико-химических особенностей керамики.

Тальк, глинозем, двуокись титана, двуокись циркония, окислы бария, магния, стронция, кальция, олова и свинца являются, как правило, основными кристаллообразующими компонентами в радио-керамике. При введении в рецептуру керамических масс некоторых из этих видов сырья в малых количествах они играют роль плавней и минерализаторов; иногда они вводятся в керамические массы для повышения вязкости жидкой фазы.

Плавленый шпат и ашарит используются в радиокерамике только как плавни и минерализаторы.

Глины в радиокерамике применяются в основном как пластичная добавка, способствующая оформлению радиодеталей методами протяжки, прессовки, штамповки и литья в гипсовые формы. Кроме того, глина является стеклообразующим компонентом, дающим стекловидную фазу с большой вязкостью, а следовательно, способствующим получению материала с широким интервалом спекания.

Каолины придают массам меньшую пластичность, чем глины, но являются более чистыми. В радиокерамике каолины используются в основном как кристаллообразующий компонент в целезиановых, анортитовых и корундо-муллитовых массах.

В табл. 2-6 приведены сведения об основных сырьевых материалах, применяемых в производстве радиокерамики.

Природное непластичное сырье

Тальк. Тальк представляет собой минерал, отвечающий формуле $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а иногда $4\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Химический состав талька в соответствии с первой формулой: MgO — 31,7%; SiO_2 — 63,5%; H_2O — 4,8%. Твердость талька 1, удельный вес 2,7—2,8.

В качестве примесей тальк всегда содержит некоторое количество Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O и Cr_2O_3 . Железо является постоянным спутником минералов, содержащих магний, и так как ионные радиусы железа и магния близки, то Fe изоморфно замещает Mg в кристаллической решетке.

Благодаря низкой тепло- и электропроводности, а также малой абразивности тальк является одним из наиболее распространенных видов керамического сырья, применяемого при изготовлении радиодеталей. Материалы, изготовленные на основе талька, называются **стеатитовыми**.

В радиокерамике используется тальк, содержащий ограниченное количество Fe_2O_3 , так как окись железа снижает электроизоляционные свойства материалов.

Небольшая примесь Al_2O_3 в тальках оказывает благоприятное влияние на увеличение вязкости жидкой фазы в черепке стеатито-

вых материалов и тем самым расширяет интервал их спекания. Большое количество Al_2O_3 нежелательно, так как может образоваться кордиерит $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, значительно увеличивающий $tg \delta$ стеатитовой керамики.

Окись кальция в тальке допускается в небольших количествах, являясь сильнодействующим плавнем. CaO понижает вязкость жидкой фазы стеатитовых материалов и сужает их интервал спекания.

По структуре тальковые минералы делятся на собственно тальки и жировики.

Т а л ь к обладает пластинчатой или крупночешуйчатой структурой.

Ж и р о в и к и представляют собой плотную разновидность талька мелко- и скрытокристаллического строения.

Строение талька оказывает большое влияние на технологические, электрические и механические свойства стеатитовой керамики. Тальки мелкокристаллического строения типа жировиков обеспечивают более высокие свойства стеатитовым материалам, но могут быть использованы и крупнокристаллические тальки.

В Советском Союзе для радиокерамики в основном применяется тальк Онотского месторождения. Промышленное значение имеют тальки Шабровского и Миасского месторождений; однако в радиокерамике они не находят широкого применения, так как в значительной степени загрязнены окислами железа.

Сравнительно недавно были открыты Киргитейское и Памирское месторождения тальков, которые могут найти применение в радиокерамике. В отличие от других, киргитейский тальк встречается не только в виде кусков, но и в виде порошка.

По химическому составу киргитейский тальк более чистый, чем онотский и памирский, содержащие включения окислов железа.

По структуре тальк новых месторождений можно отнести к талькам, обладающим крупночешуйчатым строением.

Тальк Онотского месторождения по структуре занимает промежуточное положение между скрытокристаллическим и крупночешуйчатым.

Тальк Киргитейского месторождения требует более высокой температуры обжига вследствие пластинчатого крупнокристаллического строения и большей чистоты, чем онотский тальк. Крупнокристаллические тальки нуждаются в более длительном помоле, чем жировики.

При нагреве тальк подвергается дегидратации и разложению; характерные физико-химические превращения талька при нагреве иллюстрируются кривыми рис. 2-1, полученными на установке комплексного термического анализа, с записью на электронном потенциометре (описание метода приведено в § 13-3).

На этом рисунке кривая 1 дает изменение температуры нагрева с течением времени, кривая 2 — показания дифференциальной тер-

мопары, обусловленные термоэффектами в испытуемом образце (выделением или поглощением тепла при химических преобразованиях), а кривая 3 представляет величину усадки образца в процентах.

Эндотермический эффект характеризуется минимумом на кривой 2, а экзотермический — максимумом на той же кривой. Кривая 2 показывает, что основной эндотермический эффект для талька Онотского месторождения лежит в пределах температур от 900 до 1000°C. Согласно исследованиям В. В. Лапина, А. И. Августиника и других

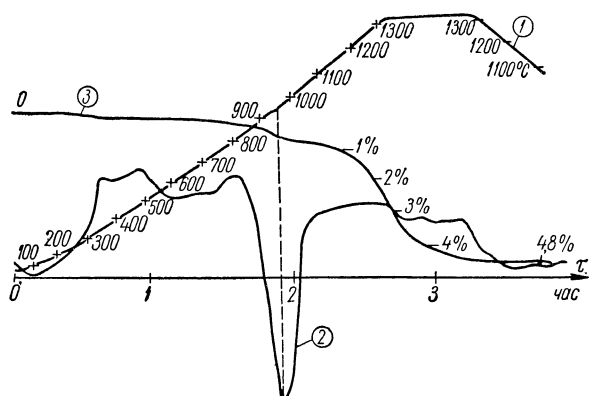


Рис. 2-1. Термограмма талька Онотского месторождения.

1 — кривая нагрева; 2 — кривая термоэффектов; 3 — кривая усадки образца.

эндотермический эффект обусловлен удалением из талька связанной воды.

Продуктом разложения талька при нагреве является метасиликат магния MgSiO_3 , существующий в различных модификациях.

Изучению образования модификаций MgSiO_3 и температуры устойчивости их посвящено значительное количество работ. Последними из этих работ (В. И. Оделевского и др.) установлено, что при термическом распаде талька Онотского и Киргитейского месторождений, в пределах температур 1100—1350°C, в основном образуется δ -фаза и кристобалит. При температурах выше 1350°C образуется смесь δ -фазы и протоэнстатита.

Для разрушения структуры талька и получения более мелких кристаллов орто- и метасиликатов магния с целью повышения свойств стеатитовой и форстеритовой керамики тальк перед введением в массу подвергают предварительному обжигу.

Магнезит. Магнезитом называется минерал, отвечающий формуле MgCO_3 . Химический состав его: MgO — 47,6; CO_2 — 52,4. Твердость магнезита 4—5, удельный вес 2,9—3,1.

В природе магнезит встречается как в виде кристаллической, так и аморфной разновидности: первая имеет ясно выраженное кристаллическое строение, вторая по внешнему виду напоминает фарфоровидную массу и обладает скрытокристаллическим строением. Оба вида магнезита содержат различные примеси: кварц, глину, окислы железа, кальцит и др.

При обжиге магнезит выделяет CO_2 и превращается в окись магнезия по реакции:



В зависимости от температуры обжига магнезита получается окись магнезия, обладающая различной реакционной способностью. Например, в случае обжига магнезита при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$ получается слабожженная окись магнезия, или каустический магнезит, т. е. вяжущее вещество, которое при затворении с раствором солей дает магнезиальный цемент. Каустический магнезит легко гидратируется с образованием $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Присутствие каустического магнезита в керамических массах является вредным, так как его гидратация приводит к затвердеванию масс при мокром помоле, а дегидратация $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при нагреве приводит к растрескиванию деталей. Поэтому в керамических массах, приготовляемых мокрым способом, применять MgO , обожженную при низких температурах, не рекомендуется.

С увеличением температуры обжига плотность MgO увеличивается, а реакционная способность уменьшается.

При обжиге магнезита до полного его спекания MgO превращается в периклаз.

Благодаря высокой температуре плавления магнезит широко используется в огнеупорной промышленности. Однако незначительные добавки магнезита в керамические массы оказывают сильное флюсующее действие и в значительной степени понижают температуру обжига. Следует отметить, что низкая температура разложения магнезита (примерно $550\text{--}650^\circ\text{C}$) дает возможность углекислоте полностью удалиться до начала спекания керамики, что благоприятно сказывается на качестве черепка и исключает возможность образования внутренних полостей за счет выделения CO_2 . Вместе с тем вследствие диссоциации магнезита массы, содержащие значительное его количество, имеют большую усадку, что затрудняет изготовление деталей точных размеров. Поэтому в радио-керамических массах рекомендуется вводить магнезит в виде спеков.

В производстве радиокерамики магнезит применяется как в качестве флюсующей добавки, так и в качестве основного кристаллообразующего компонента для получения форстерита, шпинели и др.

Используется в основном магнезит Саткинского месторождения. Однако могут быть использованы также магнезиты Халиловского, Онотского и Удерейского месторождений.

Саткинские магнезиты — крупнокристаллические от светло-серого до темно-серого, редко белого цвета. Они разделяются на три сорта:

первый сорт содержит MgO более 45%, кристаллический, цвет от светло- до темно-серого, твердость 4—5;

второй сорт содержит MgO более 44%, кристаллический, твердость 3,5—4,5;

третий сорт содержит MgO более 42%, менее твердый, чем второй сорт.

Из примесей наиболее характерными для саткинских магнезитов являются окислы железа, кремния и карбонат кальция.

При исследовании влияния примесей, содержащихся в магнезите, на свойства материалов установлено, что присутствие CaO нежелательно в магнезиальных массах, поскольку в этом случае значительно сужается интервал спекания. Fe_2O_3 снижает электрические свойства, поэтому присутствие ее в большом количестве недопустимо. SiO_2 в небольших количествах на свойства материалов не влияет.

Магнезит Халиловского месторождения представляет собой белую породу скрытокристаллического строения. Такая структура его благоприятно сказывается на технологических свойствах материалов. Этот магнезит придает массам большую технологичность, чем магнезит Саткинского и Онотского месторождений.

Ввиду мелкокристаллического строения магнезита Халиловского месторождения его флюсующее действие более сильное; это способствует получению плотного черепка при более низких температурах спекания. Сравнительно с саткинским магнезитом халиловский имеет меньшую загрязненность окислами железа и кремния.

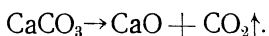
Магнезиты Онотского и Удереysкого месторождений являются крупнокристаллическими, аналогичными по структуре саткинскому.

В некоторых случаях для получения материалов с более высокими свойствами вместо природных минералов, содержащих примеси, используют химически чистые продукты — окись магния или углекислый магний.

Кальцит (известковый шпат), мрамор, мел. Кальцит (известковый шпат) представляет собой природную форму карбоната кальция, отвечающего формуле $CaCO_3$. Химический состав его: CaO — 56%; CO_2 — 44%. Твердость 3,3; удельный вес 2,8.

Сплошные кристаллические агрегаты кальцита в больших плотных массах называются **м р а м о р о м**. В качестве примесей могут присутствовать окислы железа, сульфиды и др.

При нагревании $CaCO_3$ разлагается с выделением CO_2 :



Скорость разложения углекислого кальция зависит от концентрации освободившейся углекислоты CO_2 , давления и температуры.

При нормальном давлении температура разложения CaCO_3 порядка 900°C .

В радиокерамике карбонат кальция имеет двойное назначение: в материалах с большой диэлектрической проницаемостью он применяется в качестве основного компонента для образования кристаллических фаз CaTiO_3 и CaSnO_3 ; в материалах с диэлектрической проницаемостью меньше десяти используется для образования анортита — $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и в качестве плавня. Небольшие добавки действуют как флюсующее вещество, повышая текучесть жидкой фазы и способствуя спеканию черепка.

Вместо кальцита и мрамора в радиокерамике используют также мел, представляющий собой природный карбонат кальция тонкодисперсного строения.

Для радиокерамики применяют мрамор месторождений Коэглинского, Прохор-Баландинского, Белая гора. Мрамор этих месторождений по структуре одинаков.

Волластонит. Волластонит представляет собой метасиликат кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Химический состав его: CaO — 48,3%; SiO_2 — 51,7%. Твердость 4,5—5; удельный вес 2,8—2,9.

В природе волластонит встречается в виде волокнистых агрегатов белого, серого или кремового цвета. В качестве примесей в нем присутствуют окислы железа, магния, щелочей и марганца.

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ имеет две модификации: β — низкотемпературную (во л л а с т о н и т) и α — высокотемпературную, которая называется п с е в д о в о л л а с т о н и т о м и является устойчивой выше температуры 1180°C .

При обжиге волластонита происходит постепенное разрушение его игольчатой структуры и образование мелких кристаллов овальной таблитчатой формы искусственного $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, обладающего высокими электрическими свойствами.

Волластонит за последние годы нашел широкое применение в зарубежной технике: в керамической и химической промышленности, в качестве наполнителя, электроизоляционного материала для изготовления красок, черепицы, эмали, глазури и т. п. В радиокерамике волластонит применяется в качестве основной кристаллической фазы в материалах с диэлектрической проницаемостью меньше десяти. Открытие больших месторождений волластонитовых пород в Таджикской и Узбекской ССР позволяет использовать его в отечественной промышленности. Для этих целей лучшим по качеству является волластонит Кансайского, Лянгарского и Джангалынского месторождений.

Циркон. Циркон, или ортосиликат циркония, отвечает химической формуле $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ и имеет химический состав: ZrO_2 — 67,03% и SiO_2 — 32,97%. Твердость 7—8; удельный вес 4,68—4,7.

Циркон встречается в природе. Окраска природного циркона весьма разнообразна — от светлых тонов до красновато-бурых. В качестве примесей в природном цирконе часто можно встретить окислы гафния и тория.

Из-за наличия ThO_2 циркон часто обнаруживает радиоактивные свойства. Под влиянием радиоактивных процессов происходит распад кристаллической решетки циркона (так называемый метамиктный распад). С метамиктным распадом связано колебание твердости и удельного веса циркона.

Циркон устойчив к газовым средам, растворяется лишь с большим трудом в концентрированной серной кислоте.

Циркон используется в качестве основного компонента для термостойкой радиокерамики. Температурный коэффициент линейного расширения циркона незначителен и при нагреве до 1400°C составляет в среднем $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. В соответствии с этим спекшийся циркон нечувствителен к перемене температур.

Для радиокерамики используется обогащенный циркон.

Кварцевые пески. Кварцевые пески представляют собой зернистый материал, образующийся в результате разрушения кварцсодержащих пород. Гранулометрический состав кварцевых песков колеблется в пределах от 0,05 до 3 мм.

Чистые кварцевые пески встречаются редко. В большинстве случаев они загрязнены окислами железа, глиной, известью, полевыми шпатами и т. п. В зависимости от наличия примесей кварцевые пески окрашены в желтые и красно-бурые цвета. Чистые кварцевые пески содержат до 99% кремнезема (SiO_2).

В радиокерамическом производстве кварцевые пески используются для глазурей, в некоторых массах, применяемых для изготовления оснований непроволочных сопротивлений, и в радиофарфоре.

Следует отметить, что SiO_2 может существовать в нескольких кристаллических модификациях: кварц α и β ; тридимит α , β и γ ; кристобалит α и β , а также в аморфном состоянии (кварцевое стекло).

Превращение одной модификации в другую в процессе нагрева кремнезема связано с изменением объема. Это изменение определяет термостойкость деталей, содержащих кремнезем. При быстром нагреве модификационные превращения SiO_2 происходят быстро, вследствие чего резко снижается термическая стойкость деталей. Особенно это сказывается при наличии крупных зерен кварца.

При тонком измельчении SiO_2 переходит в стекло; поэтому радиокерамические массы, содержащие кварцевый песок, требуют тонкого помола и замедленных режимов обжига.

Для радиокерамики применяются безжелезистые пески, так как окислы железа даже в незначительных количествах снижают электрические свойства керамического материала.

В основном используются пески Люберецкого, Галяминского и Ульяновского месторождений.

Плавиковый шпат. Плавиковый шпат (флюорит) представляет собой минерал, состоящий из фтора и кальция — CaF_2 . Он обычно окрашен органическими веществами, при прокаливании обесцвечи-

вается. В качестве примесей в плавиковом шпате присутствует окись железа, пирит, гипс и др. Твердость 4; удельный вес 3,18.

Плавиковый шпат нерастворим в воде и с трудом растворяется в минеральных кислотах. При нагревании устойчив. Температура его плавления 1330°C .

Плавиковый шпат является одним из наиболее сильнодействующих плавней, он в значительной степени снижает вязкость жидкой фазы, способствуя тем самым спеканию керамических материалов. Флюсующее действие CaF_2 основано на его реакции с присутствующими в массе свободной и связанной кремнекислотой и окисью алюминия. Кроме того, близость ионных радиусов кислорода и фтора позволяет последнему замещать кислород в решетке некоторых кислородсодержащих соединений. В момент замещения происходит деформация решетки и увеличивается реакционная способность материала.

В радиокерамику CaF_2 в качестве флюса вводится в количестве 2—3%. Большое содержание его в значительной степени снижает вязкость жидкой фазы, сужает интервал спекания и приводит к увеличению количества пор в изделии.

В радиокерамике применяется плавиковый шпат месторождений Абагатуй и Аурахматского.

Ашарит. Ашарит представляет собой природный борат магния, отвечающий формуле $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Химический состав его: MgO — 47,9%; B_2O_3 — 41,38%; H_2O — 10,1%. Твердость 4; удельный вес 2,65.

Ашарит имеет параллельно-волокнистое или тонкоигольчатое строение, образуется в условиях жаркого климата как продукт естественной переработки борнокислых соединений. В природе он встречается совместно с гидроборачитом $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и иньбитом — $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Ашарит оказывает сильное флюсующее действие на радиокерамические материалы. Кроме того, входящая в его состав B_2O_3 является стеклообразующим окислом. Ашарит добавляется в некоторые радиокерамические массы в количестве 2—3%.

Полевые шпаты. Полевые шпаты по своему химическому составу представляют собой щелочные и щелочноземельные алюмосиликаты.

К группе полевых шпатов относятся:

1) щелочные полевые шпаты:

калиевые полевые шпаты — ортоклаз и микроклин $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$;

натриевый полевой шпат — альбит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$;

2) щелочноземельные полевые шпаты:

известковый полевой шпат — анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;

бариевый полевой шпат — целъзиан $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

В радиокерамической промышленности ортоклаз и микроклин используются в глазурях и в некоторых материалах для оснований

Химический состав непластичного природного сырья для получения радиокерамики

Наименование сырья	Химический состав, %					Основной компонент, %	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃		
					Na ₂ O + K ₂ O потери при прокаливании (п. п. п.) не более		
Тальк Онотского месторождения	60—62	Не более 1,5	Не более 0,5	30—33	1,5	6	—
Магнезит Саткинского месторождения	—	—	» 1,3	45—47	1,5	51	—
Мрамор (мел)	50—52	0,2—0,5	53—56	Не более 0,5	0,4	44	Не менее 98 (CaCO ₃)
Волластонит	31—34	0,85—2,0	46—48	» 1,0	0,5	1	60—68 (ZrO ₂)
Циркон	98—99	0,3—3,0	Не более 0,6	» 1,0	1,5	0,7	—
Кварцевый песок	Не более 3	0,5—1,0	» 0,3	» 0,1	0,5	0,2	—
Плавленый шпат	» 0,8	—	» 1,6	—	2,0	17	Не менее 92 (CaF ₂)
Ашарит	» 65—70	Не более 0,3	4—6	30—35	0,2	0,6	Не менее 30 (B ₂ O ₃)
Полевой шпат		17—20	0,3—1	0,07—0,2	0,4	12—14	—

непроволочных сопротивлений в качестве плавней, благоприятно влияющих на увеличение интервала спекания черепка.

Для радиокерамики используется полевой шпат Карельского месторождения.

Кальциевые и бариевые полевые шпаты встречаются в природе редко; поэтому в радиокерамической промышленности в виде природных минералов они не применяются, а синтезируются из каолина и соответствующего карбоната.

В табл. 2-7 приведены данные по химическому составу природного непластичного сырья, используемого в производстве радиокерамических материалов.

Природное пластичное сырье

К пластичным материалам относятся глины, каолины и бентониты. Эти материалы характеризуются значительным содержанием частиц размером мельче 0,001 мм (количественный состав этой фракции колеблется в пределах 60—90%), а иногда они полностью состоят из таких частиц.

Крупные фракции пластичных материалов имеют механические примеси в виде зерен по-

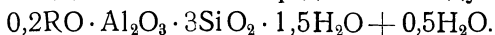
левых шпатов, кварца и минералов, содержащих окислы железа. Соотношение фракций в составе этих материалов определяет их пластичность и связующую способность.

Пластичное сырье каждого месторождения характеризуется технологическими особенностями, которые в значительной мере зависят от его дисперсности и текстуры, т. е. сложения или плотности, и от минералогического состава тонкодисперсной фракции.

Основными представителями, слагающими тонкодисперсную фракцию глинистых пород, являются минералы каолинитовой, галлуазитовой, гидрослюдистой и монотермитовой, а также монтмориллонитовой групп.

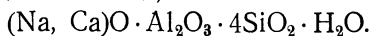
К минералам каолинитовой группы относятся: каолинит и его полиморфные разновидности — диккит и накрит, имеющие химическую формулу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Минералы группы галлуазита бывают такого же химического состава, как каолинит, но содержат до четырех молекул воды: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Глины, сложенные каолинитом и галлуазитом, менее пластичны, чем монтмориллонитовые и монотермитовые глины.

К группе гидрослюдов относятся иллит, ливьерьерит и монотермит. Минералы гидрослюды содержат в молекуле щелочи. Для монотермита Д. С. Белянкин предложил следующую формулу:



Глины, сложенные этими минералами, являются высокопластичными и низкотемпературными.

К группе монтмориллонита относятся минералы, несколько отличные по структуре от каолинита и имеющие формулу (в упрощенном виде):



Их особенностью является расширение кристаллических решеток по оси С. Это обуславливает способность монтмориллонитовых глин к набуханию.

Каждая группа этих минералов имеет свои характерные кривые нагрева с наличием эндо- и экзотермических эффектов, которые являются константами для данной группы минералов.

На рис. 2-2 и 2-3 для примера приводятся термические характеристики часовъярской глины, которая является типичным предста-

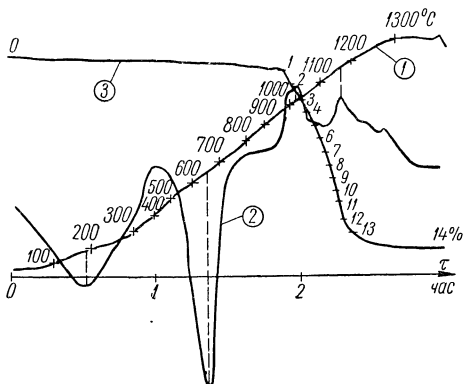


Рис. 2-2. Термограмма часовъярской глины.

1 — кривая нагрева; 2 — кривая термоэффектов; 3 — кривая усадки образца.

водителем монотермитовых глин и просяновского каолина как представителя каолиновой минеральной породы.

На кривой термоэффектов 2 (рис. 2-2) наблюдаются два эндотермических эффекта и два экзотермических.

Согласно исследованиям Д. С. Белянкина, В. П. Ивановой и Г. Н. Воронкова слабо выраженный эндотермический эффект при температурах 180—200°C связан с выделением из соединения половины молекулы кристаллической воды. При температуре около 550°C удаляется остальная масса гидратной воды.

Экзотермический эффект при температурах 980—1050°C объясняется образованием γ -глинозема и возникновением скрытокристал-

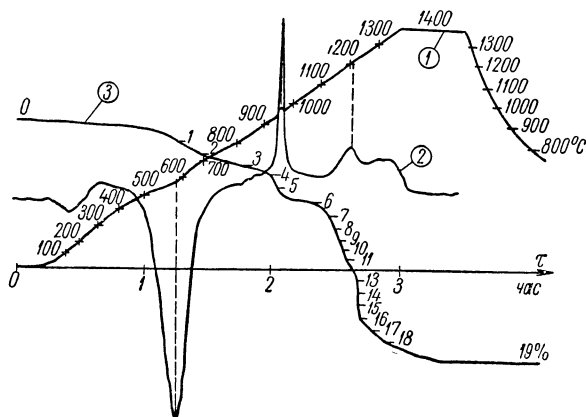


Рис. 2-3. Термограмма просяновского каолина.

1 — кривая нагрева; 2 — кривая термоэффектов; 3 — кривая усадки образца.

лического муллита. Слабо выраженный экзотермический эффект при 1140—1150°C обусловлен зачаточной кристаллизацией кремнезема в кристобалит.

Исследованиями Д. С. Белянкина, В. П. Ивановой и др. установлено, что эндотермический минимум на кривой нагревания каолина (рис. 2-3) при температуре около 580°C связан с дегидратацией этого минерала и распадом его на свободный глинозем и кремнезем.

Экзотермический эффект, наблюдаемый в интервале температур 950—980°C, объясняется образованием скрытокристаллического муллита.

Очень слабый экзотермический эффект при температуре 1200°C связан с зачаточной кристаллизацией кристобалита.

В радиокерамическом производстве используют глины различного минералогического состава. Для каждого вида керамики глина выбирается экспериментальным путем, с учетом ее химического состава и физических свойств.

Наиболее вредными примесями в глинах для радиокерамики являются щелочи и окислы железа, которые создают ионную элек-

тропроводность и тем самым способствуют увеличению тангенса угла диэлектрических потерь. Присутствие больших количеств TiO_2 в глинах для установочных материалов является нежелательным, так как она увеличивает их диэлектрическую проницаемость и $\text{tg } \delta$.

Вредными примесями в глинах являются углекислые и сернокислые соли, которые, выделяя CO_2 и SO_3 при диссоциации во время обжига, приводят к образованию внутренних полостей в черепке, что значительно снижает электрические и механические свойства радиодеталей. В глинах часто присутствуют большие количества органических примесей.

Наиболее широкое применение нашла часовъярская глина, являющаяся одной из высококачественных глин в Советском Союзе. Кроме того, для радиокерамики могут быть использованы латненская глина, ново-швейцарская и лучшие сорта ниже-увельской, бускульской и ново-ивановской глин, а также глина Соболевского месторождения и некоторые сорта боровичских глин.

Каолины являются почти мономинеральной каолинитовой породой и менее пластичны, чем каолинитовые глины. Кроме того, они содержат большое количество механических примесей, вследствие чего их необходимо подвергать обогащению, чтобы получить более тонкие фракции.

В радиокерамической промышленности могут быть использованы каолины, обогащенные воздушной сепарацией или отмучиванием с электролитами.

Желательно применять каолин, обогащенный с помощью гидроциклона, так как при такой обработке в него не вносится дополнительное количество щелочей.

Каолины, обогащенные мокрым способом с электролитами, характеризуются: показателем «упругости», «порогом структурообразования», «зыбкостью» и «активной щелочностью (pH)» каолиновой суспензии.

Под показателем «упругости» каолиновой суспензии понимают разницу между удельным весом каолиновой суспензии, определяемым ареометром, и удельным весом той же суспензии (в пределах 1,35—1,37), определяемым пикнометром. Эта разность обусловлена структурообразованием, которое препятствует погружению ареометра.

Под «порогом структурообразования» понимают такое состояние суспензии каолина, при котором исчезают ее упругие силы, препятствующие погружению ареометра до метки, отвечающей пикнометрическому удельному весу, вследствие чего показатель «упругости» падает до нуля. «Порог структурообразования» характеризуется удельным весом суспензии, определенным с помощью пикнометра, отвечающим исчезновению ее упругих сил.

Под «зыбкостью» понимают изменение формы образца каолина при вибрации.

Под «активной щелочностью» понимают концентрацию водородных ионов рН, содержащихся в каолиновой суспензии.

В производственной практике каолины по технологическим свойствам подразделяются в соответствии с данными табл. 2-8.

Таблица 2-8

Технологические свойства каолинов

Технологические группы	Показатель «упругости», г/см^3	«Порог структурообразования», г/см^3	«Зыбкость»	рН	Характеристика шликера
I	Менее 0,05	Более 1,36	Более 15	Более 9	Шликеры склонны к расслаиванию с повышенной разжижаемостью
II	0,05—0,35	1,28—1,36	15—12	8,5—9,4	Шликеры с нормальными свойствами
III	Более 0,4	Менее 1,28	Менее 12	Менее 8,5	Шликеры плохо поддаются разжижению и требуют повышенного количества воды

Для радиокерамики при оформлении деталей литьем в гипсовые формы наиболее пригодными являются каолины II группы, которые легко разжижаются, дают суспензии нормальной вязкости и загустеваемости, равномерно обезвоживаются и имеют небольшую зыбкость.

Широкое применение в радиокерамической промышленности получили обогащенные каолины Глуховецкого и Просяновского месторождений, причем просяновский каолин, отличающийся меньшим содержанием примесей и большей пластичностью по сравнению с глуховецким, является наиболее пригодным для радиокерамики. Могут быть использованы также лучшие сорта каолина Кыштымского месторождения.

Бентонит, являясь самым пластичным из указанных видов сырья, применяется как пластичная добавка в количестве 2—3%, изредка до 5%, так как он загрязнен примесями и обладает низкой температурой спекания.

Для радиокерамики используется бентонит Огланлинского месторождения.

Глины, каолины и бентониты, поставляемые для радиокерамики, по химическому составу должны соответствовать данным, приведенным в табл. 2-9.

Таблица 2-9

Химический состав глин, каолиinitов и бентонитов

Наименование сырья	Химический состав, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O + +K ₂ O	потери при прока- ливании (п. п. п.)
Г л и н ы								
Часовъярская .	48—52	32—35	0,4—0,8	0,5—0,8	1,5	1,0	3,0	10
Латненская . .	46,5—52,0	33—39	0,1—0,8	0,4—1,0	1,8	1,0	0,5	18
Дружковская (Ново-Швей- царский кар- ер)	50—53	30,5—36,0	0,5—0,7	0,7—1,0	1,6	1,5	3,0	11
Бускульская . .	51—54	29—33	0,5—1,0	0,3—0,5	1,4	2,0	2,5	11
Ново-иванов- ская	51—57	27—29	0,1—1,0	0,1—1,0	1,5	1,6	2,0	10
Нижне-увель- ская	50—52	33—34	0,6—1,4	0,2—0,6	0,8	1,8	0,8	11
Соболевская . .	48—55	28—35	0,3—1,0	0,2—1,2	0,8	2,0	2,0	11
К а о л и н ы								
Глуховецкий .	45—49	36—39	0,1—0,2	0,3—0,8	0,8	0,5	0,5	14
Просьяновский .	45—47	37,5—39,0	0,1—0,4	0,3—0,8	0,4	0,4	0,5	14
Кыштымский .	44—49	33—39	0,1—0,5	1,0—1,7	1,0	0,6	0,8	14
Б е н т о н и т								
Огланлинский .	65—67	14—16	2—3	1,5—2,0	0,3	1,5	2,0	13

Продукты химической переработки сырья (непластичные)

Глинозем. Глиноземом называется кристаллическая порошкообразная окись алюминия. Как сырье этот материал за последние годы нашел широкое применение в радиокерамической промышленности. Высокочастотная керамика на основе глинозема отличается от других диэлектриков исключительно высокой механической прочностью, термостойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами.

Глинозем для радиокерамики представляет собой сферолито-подобные агрегаты размером 25—150 мк, состоящие из сросшихся между собой кристаллов размером 1—3 мк. В минералогическом отношении состав этих агрегатов неоднороден и непостоянен.

Строение технического глинозема видно на микрофотографии (рис. 2-4).

По форме кристаллы глинозема бывают овальными, округлыми, изометрическими, а иногда игольчатыми.

Форма зерна глинозема влияет на качество поверхности детали. Так, образцы, изготовленные из массы на основе глинозема с зерном округлой формы, имеют гладкую поверхность. При использовании

же глинозема с зерном игольчатой формы поверхность деталей часто получается рифленой, что весьма характерно для высокоглиноземистых масс.

Глинозем, выпускаемый алюминиевой промышленностью, различается по содержанию примесей Na_2O , SiO_2 и Fe_2O_3 . Примеси Na_2O и Fe_2O_3 снижают электрические свойства радиокерамических материалов; поэтому в глиноземе, применяемом для радиокерамики, количество их должно быть ограничено, в особенности примесей щелочей.

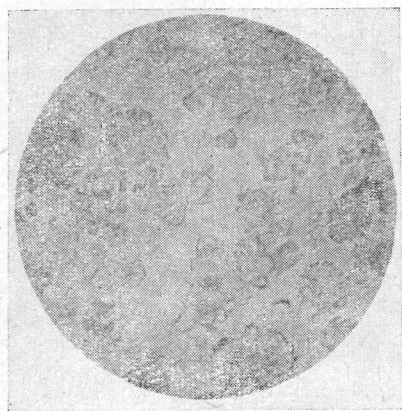


Рис. 2-4. Строение зерна технического глинозема (увеличение 350).

Поставляемый для радиокерамической промышленности глинозем обычно содержит 0,5—0,6% Na_2O . Для получения глинозема с меньшим содержанием щелочей его подвергают дополнительному обжигу при 1400—1430°C с добавкой 1% борной кислоты. Содержание в глиноземе до 0,10 примеси SiO_2 и до 0,05% Fe_2O_3 вредного влияния на свойства радиокерамики не оказывает.

В глиноземе, используемом в электровакуумной промышленности, не допускается содержание хлоридов и фторидов, которые действуют разрушающе на вакуумную аппаратуру.

Глинсзем, применяемый в производстве радиокерамики, должен содержать не менее 99% Al_2O_3 . Глинозем может существовать в нескольких модификациях, наиболее распространенными из которых являются α , β и γ .

α -модификация — корунд — встречается в природе и может быть получена искусственным путем; γ - и β -модификации получены лишь искусственно.

γ - Al_2O_3 — низкотемпературная модификация, переходящая при высоких температурах в α - Al_2O_3 . Считают, что γ - Al_2O_3 устойчива до температуры 1050°C. Полностью переход модификации γ в α происходит при высоких температурах и, по мнению разных исследователей, он лежит в интервале температур от 1050 до 1500°C в зависимости от времени выдержки и дисперсности глинозема.

Для интенсификации процесса перехода γ модификации в α - Al_2O_3 применяют минерализаторы, в качестве которых используют H_3BO_3 , AlF_3 , NH_4F . Переход γ - в α -модификацию сопровождается уменьшением объема на 14,3%, увеличением показателя преломления и удельного веса. Применение в промышленности глинозема, содержащего не менее 85% α -модификации, позволяет получить керамический материал с малым и стабильным коэффициентом усадки.

Таблица 2-10

β -глинозем долгое время принимался различными исследователями за одну из модификаций Al_2O_3 . Однако позднее было установлено, что этот глинозем представляет собой группу щелочных и щелочноземельных высокоглиноземистых алюминатов. Например, высокоглиноземистый алюминат натрия, который встречается в техническом глиноземе, имеет формулу $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$; он устойчив до температуры $1300-1700^\circ C$ (в зависимости от газовой среды), после чего происходит его разложение на $\alpha-Al_2O_3$ и Na_2O .

Основные свойства различных модификаций глинозема представлены в табл. 2-10. Из таблицы видно, что электрические свойства $\alpha-Al_2O_3$ весьма высокие; γ -модификация имеет пониженные показатели электрических свойств; электрические характеристики β -глинозема еще ниже. Малые диэлектрические потери в $\alpha-Al_2O_3$ объясняются наличием электронной поляризации. В β -глиноземе можно предположить преобладание релаксационной поляризации в связи с разрыхленной решеткой кристалла за счет присутствия катионов Na^+ . Щелочи могут создать ионную электропроводность и тем самым увеличить $tg \delta$.

Следует отметить, что $tg \delta$ будет значительно увеличиваться и при отсутствии β -формы, если в глиноземе присутствуют даже небольшие количества щелочи. Из

Основные свойства различных модификаций глинозема

Наименование	Сингония	Постоянная решетки		Удельный вес, g/cm^3	Показатели преломления		Твердость по шкале Мооса	Тангенс угла диэлектрических потерь при $t = 300^\circ C$ и $f = 1 \text{ МГц}$	Удельное объемное сопротивление при $t = 300^\circ C$, ом·см
		$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$		N_g	N_p			
$\gamma-Al_2O_3$ $\alpha-Al_2O_3$ (корунд) β -глинозем или группа алюминатов: $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ $K_2O \cdot 11Al_2O_3$ $CaO \cdot 6Al_2O_3$ $SrO \cdot 6Al_2O_3$ $BaO \cdot 6Al_2O_3$	Кубическая	7,895	—	3,42—3,62	1,635—1,692	1,659	—	0,006	$5 \cdot 10^{11}$
	Тригональная	4,740	12,96	3,95—4,1	1,767	—	9,0	0,0005	$5 \cdot 10^{12}$
	Гексагональная	5,584	22,450	3,32	1,680	1,635	5,5—6,0	0,1	$2 \cdot 10^8$
	»	5,584	22,670	—	1,677	1,640	5,5—6,0	—	—
	»	5,560	21,930	3,54	1,757	1,750	5,5—6,0	—	—
	»	5,557	21,945	—	—	—	—	—	—
	»	5,551	22,670	3,69	1,702	1,694	5,5—6,0	—	—

табл. 2-11 видно, что диэлектрические потери глинозема будут незначительны в том случае, если в нем имеется одна лишь $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и отсутствуют щелочи. Если при обжиге глинозема $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ полностью перешла в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а щелочи присутствуют хотя бы в незначительном количестве, то диэлектрические потери увеличиваются.

Таблица 2-11

Влияние щелочей на диэлектрические потери глинозема

Характеристика глинозема	Фазовый состав, %		Содержание щелочей, %	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 Мгц		
	α	γ		100°C	200°C	300°C
Обожженного с 1% H_3BO_3 при 1440°C, выдержка 2 часа	100	—	—	0,0003	0,0004	0,0005
Обожженного с 1% H_3BO_3 при 1420°C, выдержка 2 часа	100	—	0,05	0,0021	0,0021	0,0024
Обожженного с 1% H_3BO_3 при 1400°C, выдержка 2 часа	100	—	0,10	0,0060	0,0066	0,0078
Полученного из химически чистых алюминиевых квасцов . . .	—	100	—	0,0040	0,0045	0,0060

Таким образом, на $\text{tg } \delta$ влияют два фактора: минералогический состав и наличие щелочей. Поэтому важным требованием, которому должен отвечать глинозем, предназначенный для радиокерамических материалов, является отсутствие в нем щелочей и наличие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

С целью получения глинозема стабильного состава производят контроль степени его обжига. Для этого применяются три метода: иммерсионный метод, метод определения удельного веса и метод окрашивания.

Иммерсионный метод основан на различных показателях преломления γ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Определение модификаций глинозема по удельному весу основано на различии удельных весов γ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Метод определения содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по окрашиванию глинозема основан на различной адсорбционной способности γ - и α -модификаций глинозема.

Следует также отметить, что в радиокерамической промышленности, кроме технического глинозема, используется окись алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), получаемая путем плавления, которая имеет различные названия: алунд, электрокорунд, корракс. Материалы, изготовленные на этом сырье, имеют меньший коэффициент усадки, чем приготовленные на глиноземе; механическая прочность их в значительной мере зависит от количества кристаллической фазы и содержания стекла.

Двуокись титана. В чистом виде двуокись титана (TiO_2) в природе встречается редко. Это вызвало необходимость разработать

способы получения TiO_2 из ее соединений. В большинстве случаев исходным продуктом для этой цели служит минерал ильменит, по химическому составу представляющий собой метатитанат железа (FeTiO_3).

Двуокись титана — мелкодисперсный порошок белого цвета с желтоватым оттенком. Как природная, так и искусственная двуокись титана обнаруживают полиморфизм. Модификациями двуокиси титана являются анатаз, брукит и рутил. Характеристики этих модификаций приведены в табл. 2-12.

Таблица 2-12

Свойства различных модификаций двуокиси титана

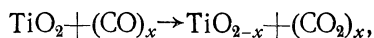
Наименование материала	Сингония	Удельный вес, г/см^3	Твердость по шкале Мооса	Показатель преломления		Температура, °C		$\alpha \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	Относительная диэлектрическая проницаемость
				N_g	N_p	плавления	перехода в рутил		
Анатаз	Тетрагональная	3,9	5—6	2,55	2,49	—	915	4,7—8,2	31
Брукит	Ромбическая	3,9—4,0	5—6	2,70	2,58	—	650	14,5—22,9	78
Рутил	Тетрагональная	4,2—4,3	6	2,90	2,61	1560—1825 (в зависимости от частоты)	—	7,1—9,2	оси 89 оси 173

При нагреве анатаз и брукит переходят в рутил. Ввиду относительно низкой температуры полиморфных превращений, в радио-керамике с высоким содержанием двуокиси титана фиксируется наиболее плотная модификация — рутил.

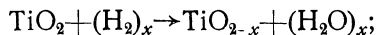
При переходе анатаза в рутил обычно происходит агрегирование частиц. Размеры частиц увеличиваются от 1—2 до 5—15 мк .

Титан в соединении с кислородом образует ряд закисных форм: Ti_3O_5 , Ti_2O_3 и TiO и многие другие с общей формулой $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, которые обладают высокой электронной электропроводностью. Наличие в двуокиси титана даже незначительной примеси трехвалентного титана во много раз снижает электрические характеристики радио-керамики. Частичное восстановление двуокиси титана может быть:

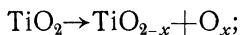
а) вызвано наличием восстановительной газовой среды при обжиге; в этом случае возможна реакция



или, если в рабочей камере печи присутствует водород, то



б) за счет высоких температур при обжиге согласно реакции



в) за счет примесей, например, Nb_2O_5 , образующих с TiO_2 твердые растворы.

О содержании примеси Ti^{+3} в TiO_2 можно ориентировочно судить по окраске порошка двуокиси титана и керамического материала. Примесь Ti^{+3} вызывает светло-серую и синева-то-серую их окраску.

Обжиг исходной двуокиси титана и изделий из титансодержащей керамики необходимо производить в окислительной среде. В случае обнаружения закисных форм титана (темно-серого и черного цвета) исходное сырье и изделия следует повторно обжечь в окислительной среде.

Двуокись титана, применяемая в радиокерамике для конденсаторов, должна содержать не менее 99% TiO_2 .

Двуокись циркония. В природе двуокись циркония встречается в виде сложных минеральных соединений или в виде минералов, состав которых отвечает формуле ZrO_2 . Наиболее распространенными из них являются бадделит, кристаллизующийся в моноклинной системе, и цирконофавас, представляющий собой ZrO_2 скрыто-кристаллического строения.

Химическое соединение двуокиси циркония с кремнеземом — минерал циркон — было рассмотрено выше (см. стр. 61).

Для изготовления технически чистой двуокиси циркония используются бадделит и циркон.

Двуокись циркония имеет две полиморфных модификации: моноклинную и тетрагональную.

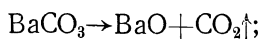
В моноклинной форме ZrO_2 — как природная, так и искусственно полученная — устойчива до 1000°C . При более высокой температуре она обратимо переходит в более плотную тетрагональную модификацию. Удельный вес моноклинной двуокиси циркония 5,56, тетрагональной — 5,74. Превращение тетрагональной двуокиси циркония в моноклинную сопровождается увеличением объема примерно на 6,9%. Это приводит к появлению трещин при охлаждении деталей, изготовленных из чистой двуокиси циркония. Введение в ZrO_2 небольших добавок CaO и MgO дает возможность получить двуокись циркония кубической формы, устойчивую при любых температурах.

Двуокись циркония в химическом отношении даже при высокой температуре является инертным окислом.

Двуокись циркония, применяемая в производстве радиокерамики должна содержать не менее 97,5% ZrO_2 .

Углекислый барий и углекислый стронций. Углекислый барий (BaCO_3) и углекислый стронций (SrCO_3), применяемые для изготовления радиокерамики, являются искусственными веществами и представляют собой мелкодисперсные порошки белого цвета. В природе в чистом виде бариевые и стронциевые карбонаты встречаются очень редко.

Углекислые соли бария и стронция под влиянием высокой температуры разлагаются:



Углекислый барий диссоциирует при атмосферном давлении при 1450°C, а углекислый стронций — при 1950°C. Разложение карбоната бария происходит при более низких температурах в присутствии углерода и окиси кремния. Выделение CO_2 при разложении карбоната бария часто является причиной образования внутренних полостей и прыщей на радиодеталях вследствие трудности выделения углекислоты из черепка керамики в процессе обжига.

Углекислый барий получил широкое применение для приготовления различных видов керамики — как конденсаторной с малой и большой диэлектрической проницаемостью, так и установочной. Он используется в качестве минерализатора и кристаллообразующего компонента. Как кристаллообразующий компонент BaCO_3 применяется в цельсияновой керамике для получения $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Кроме того, BaCO_3 является одним из основных видов сырья для образования титаната бария BaTiO_3 .

Положительное действие иона бария в стекле заключается в том, что он благодаря большому ионному радиусу, равному 1,43 Å, уплотняет структуру стекла и тем самым препятствует электропроводности ионов с меньшим радиусом.

Для радиокерамики применяется углекислый барий с содержанием BaCO_3 не менее 97,5%.

Углекислый стронций значительно позже, чем углекислый барий, стали применять для изготовления конденсаторной и установочной керамики.

В конденсаторной керамике окись стронция используется в качестве кристаллообразующего компонента для получения титаната стронция (SrTiO_3) и твердых растворов последнего с титанатами бария и кальция.

В установочную керамику углекислый стронций вводится в качестве добавки, расширяющей интервал спекания. Количество его в этих случаях не превышает 3%. Введенная в небольших количествах окись стронция входит главным образом в стекловидную фазу и, так же как BaO , уплотняет структуру стекла.

Углекислый стронций для радиокерамики должен содержать не менее 95% SrCO_3 .

Окись олова. Окись олова (SnO_2) представляет собой мелкодисперсный порошок — продукт химической промышленности. Она имеет белый цвет, нерастворима в воде, но растворяется в концентрированной серной кислоте.

В радиокерамике окись олова применяется как компонент для получения станната кальция CaSnO_3 , который служит основой керамических материалов с ТК ϵ в пределах $(-30 + 50) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$,

а также для получения сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$. В качестве плавней окись олова не используется.

Окись олова, применяемая для производства радиокерамики, должна содержать не менее 99,5% SnO_2 .

Окись цинка. Окись цинка (ZnO) представляет собой мелкодисперсный нерастворимый в воде порошок белого цвета с желтоватым оттенком, являющийся продуктом химической промышленности.

В радиокерамических материалах ZnO применяется в качестве кристаллообразующего компонента для получения титаната цинка ZnTiO_3 , а также в качестве минерализующей добавки в стеатитовой и станнатной керамике. Она действует как плавень, снижающий температуру спекания, и способствует образованию мелкокристаллической структуры, вследствие чего повышается механическая прочность черепка.

Содержание окиси цинка в сырье для радиокерамики должно быть не менее 99,5%.

Свинцовый сурик. Свинцовый сурик (Pb_3O_4) является продуктом окисления PbO при повышенной температуре и представляет собой тяжелый порошок ярко-оранжевого цвета.

В радиокерамической промышленности свинцовый сурик используется в качестве кристаллообразующего компонента в некоторых сегнетокерамических материалах, а также как плавень в стеатитовых массах и как стеклообразующий компонент в глазурях. Для указанных целей свинцовый сурик должен содержать не менее 99% PbO .

2-4. РАДИОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ с ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ НИЖЕ ДЕСЯТИ

Общие замечания

Материалы с относительной диэлектрической проницаемостью ниже десяти предназначены в основном для изготовления установочных деталей, поэтому они часто называются «установочной керамикой». Эти материалы широко используются также для производства высокочастотных конденсаторов низкого и высокого напряжений с положительным температурным коэффициентом емкости. Более подробно применение различных радиокерамических материалов было рассмотрено в § 2-2.

Поскольку указанные материалы имеют широкую область применения, то к ним предъявляются разносторонние требования: они должны обладать хорошими электрическими и механическими показателями, изготавливаться по простой технологии, допуская все виды оформления, принятые в тонкокерамическом производстве. Наряду с этим необходимо наличие широкого интервала спекания при относительно невысоких температурах обжига, стабильный

коэффициент усадки, небольшой температурный коэффициент линейного расширения и отсутствие деформации деталей при обжиге.

Следует подчеркнуть, что к деталям, изготовленным из установочной керамики, предъявляются высокие требования в отношении точности их размеров, и поэтому готовые детали подвергаются шлифовке. Это обстоятельство вызывает необходимость в получении изделий плотного строения, так как внутренние полости в черепке, которые вскрываются в результате шлифовки, не дают возможности использовать детали в производстве.

Все перечисленные свойства керамических материалов находятся в тесной связи со структурой черепка, которую, в отличие от стекла, принято характеризовать как гетерогенную.

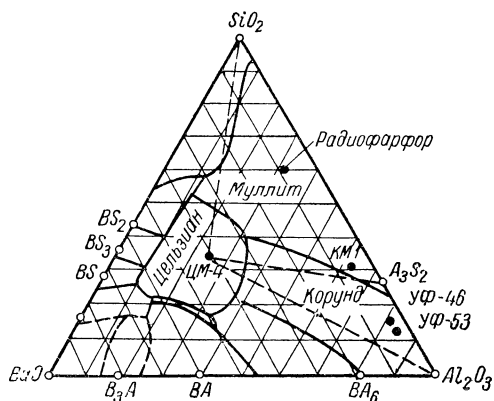


Рис. 2-5. Диаграмма состояния системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.
 $A-\text{Al}_2\text{O}_3$; $B-\text{BaO}$; $S-\text{SiO}_2$.

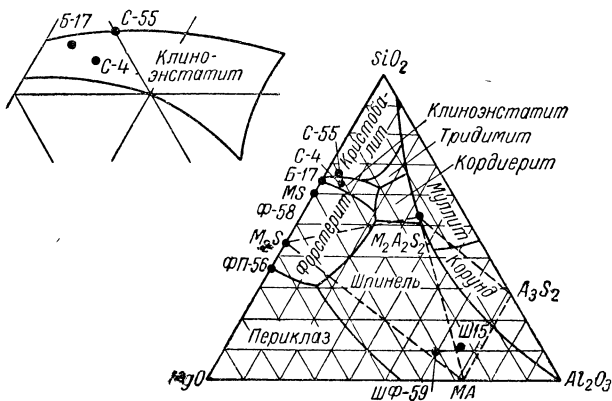


Рис. 2-6. Диаграмма состояния системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.
 $A-\text{Al}_2\text{O}_3$; $M-\text{MgO}$; $S-\text{SiO}_2$.

В верхнем левом углу рисунка в увеличенном виде показано поле клиноэнстатита.

Системы окислов, применяемых для создания кристаллических фаз установочной керамики, перечислены в § 2-1, а также приведены на рис. 2-5, 2-6, 2-7 и 2-8.

Минералы рассматриваемых систем, входящие в состав керамики, и их свойства характеризуются данными табл. 2-13 и дальнейшим описанием.

Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) был рассмотрен выше (см. стр.71). Кроме табл. 2-13, свойства его были указаны в табл. 2-10.

Природный и искусственный корунды обладают одинаковыми химическими свойствами, кристаллической структурой, преломлением света, цветом, твердостью и удельным весом. Корунд имеет чрезвычайно высокую химическую стойкость.

Муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) относится к алюмосиликатам, в природе встречается очень редко, но весьма обычен в фарфоре и огнеупорах. Муллит легко синтезируется из каолина и глинозема.

Относительно плавления муллита существует две точки зрения. Одна группа исследователей (Бауэн, Грейг и др.)

Рис. 2-7. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.
A — Al_2O_3 ; C— CaO ; S— SiO_2 .

утверждает, что муллит плавится с разложением, а другая группа (Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов, Н. П. Будников и др.) считает, что он плавится без разложения. Этим объясняется разное положение состава муллита, указанное на диаграммах рис. 2-5, 2-6, 2-7 и 2-8. Муллит нерастворим в кислотах.

Цельзиан ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) относится к группе полевых шпатов. В природе бариевые полевые шпаты встречаются чрезвычайно редко, но синтезируются они как из чистых окислов BaO , Al_2O_3 , SiO_2 при температуре $1600-1650^\circ\text{C}$, так и из каолина с добавкой BaCO_3 из расчета получения цельзиана при температурах $1500-1550^\circ\text{C}$. В отличие от перечисленных выше минералов, цельзиан имеет малый температурный коэффициент линейного расширения, равный $(1,8 \div 2,1) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ в интервале $20-100^\circ\text{C}$; растворим в соляной кислоте.

Клиноэнстатит ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) является метасиликатом магния. Он обладает небольшой твердостью; плавится с разложе-

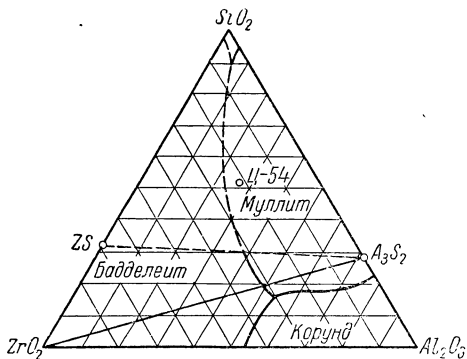
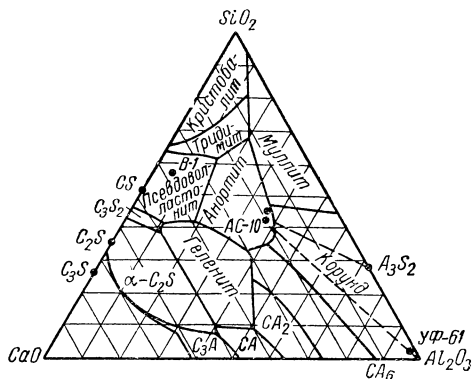


Рис. 2-8. Диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.
A— Al_2O_3 ; Z— ZrO_2 ; S— SiO_2 .

Таблица 2-13

Свойства минералов, составляющих основу установочной керамики

Наименование соединения	Сингония	Относительная диэлектрическая проницаемость	Тангенс угла диссипации (tg δ · 10 ³) при 20° С и частоте 1 Мгц	Твердость по шкале Мооса	Удельный вес, $\gamma_{\text{дл}}/\text{см}^3$	Показатель преломления		Температура плавления, °С
						N_g	N_d	
Корунд — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Тригональная	10—12	1—2	9	3,95—4,10	1,767	1,659	2050
Муллит — $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Ромбическая	7	5—10	6—7	3,23	1,654	1,642	1810 ***
Цельсиан — $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Моноклиная	6,5—7	1—2	6	3,31—3,37	1,594	1,584	1740
Клиноэнстатит — $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	»	7	~ 3	~ 6	3,21—3,28	1,660	1,651	1557 (с разложением)
Форстерит — $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая	7	1—3	7	3,22	1,670	1,635	1900
Шпинель — $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Кубическая	8	~ 3	8	3,5—3,7	1,718	1,73	2135
Периклаз — MgO	»	—	~ 3	5,5	3,5—3,6	1,73	1,576	2800
Анорит — $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Триклинная	6—7	2—3	6—6,5	2,5—2,7	1,584	1,576	1550
Воластонит — $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	»	5	~ 3	4,5—5	2,8—2,9	1,631	1,616	1540
Циркон — $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	Тетрагональная	12,6—12,8	5—100 *	7—8 **	4,68—4,7 **	1,968—2,015	1,923—1,960	2430 ***

* tg δ циркона сильно зависит от наличия посторонних примесей.

** У частично расплавленного циркона твердость снижается до 7—6, а удельный вес до 3,8.

*** Относительно температуры плавления циркона и муллита в литературе имеются противоречивые данные.

нием, распадается на форстерит и кристобалит; не реагирует с кислотами. В природе клиноэнстатит встречается редко; является продуктом разложения талька.

Форстерит ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) характеризуется большим температурным коэффициентом линейного расширения. Он устойчив к высоким температурам и восстановительной среде; плавится без разложения. Форстерит встречается в природе и может быть получен искусственным путем из талька и MgO , а также чистых окислов MgO и SiO_2 .

Магнезиальная шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) нерастворима в воде, практически нерастворима в кислотах. Кроме того, шпинель обладает устойчивостью в отношении окисляющих и восстанавливающих действий твердых и газообразных веществ. В природе она встречается редко; синтезируется на основе окиси алюминия и MgO с добавками B_2O_3 .

Периклаз (MgO) характеризуется наибольшим по сравнению с клиноэнстатитом и форстеритом температурным коэффициентом линейного расширения. Периклаз устойчив к газовым средам, но растворим в кислотах. В природе он встречается редко. В промышленных условиях периклаз может быть получен путем обжига окиси магния при высоких температурах (см. стр. 59) или из расплава.

Анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) относится к группе полевых шпатов. В природе он встречается обычно в виде изоморфной смеси с альбитом. Анортит легко синтезируется из каолина и мрамора при температуре $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$; плавится без разложения; растворим в соляной кислоте.

Воластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) в природе встречается часто и в больших количествах (см. стр. 61), а также может быть получен путем синтеза. Он отличается большой термостойкостью и малой абразивностью; плавится без разложения, растворяется в соляной кислоте.

Циркон ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) был описан выше (см. стр. 61).

Из табл. 2-13 видно, что минералы, являющиеся основой установочной керамики, обладают высокой температурой плавления и затрудняют получение плотного черепка на мономинеральной основе при низких температурах обжига. Поэтому важнейшей задачей в этих случаях является правильный выбор соответствующих добавок, которые не только обеспечили бы спекание черепка при заданных температурах, но и позволили получить материалы, обладающие необходимыми технологическими и физико-механическими свойствами.

В процессе разработки установочной радиокерамики наряду с методом синтеза кристаллических соединений из окислов используется и другой метод, широко применяемый в химической промышленности и основанный на реакциях разложения. По этому методу кристаллические соединения с малыми потерями получают путем разложения природных минералов сложного состава, обладающих плохими электрическими свойствами. Разложение мине-

ралов производят при обжиге путем воздействия на них соответствующих добавок.

При изготовлении установочной керамики мы имеем дело со сложными процессами спекания. В обожженной черепке должны преобладать такие кристаллические образования, как корунд, муллит, шпинель, клиноэнстатит, форстерит, цельзиан и другие, и кристаллы их должны быть сцементированы стекловидной фазой. Это требует создания наиболее благоприятных условий для того, чтобы при обжиге в черепке произошло образование основных кристаллических фаз, а цементирование их осуществлялось возможно более вязким стеклом с широким интервалом размягчения и высокими электрическими свойствами. От особенностей стекловидной фазы зависят не только физико-механические, но и технологические свойства керамики.

Если в качестве плавней вводить вещества, образующие жидкую фазу с малой вязкостью, то при обжиге изделия будут деформироваться.

Для обеспечения синтеза кристаллических фаз, а также действия основного фактора собирательной рекристаллизации, т. е. поверхностной энергии кристаллов, исходные компоненты подвергаются весьма тонкому измельчению до размера зерен порядка 2—10 мк. Кроме того, в массы вводятся минерализаторы, способствующие созреванию черепки и образованию в нем кристаллических фаз. Для повышения вязкости стекловидной фазы в черепке в массы вводятся специальные добавки, обеспечивающие образование стекловидных фаз полевошпатового состава типа цельзиана. Минерализаторами, способствующими процессам спекания установочной керамики, являются фториды и окислы элементов второй группы таблицы Менделеева, а также бораты.

Для создания требуемых технологических свойств почти во все массы вводится глина, которая, как известно, обеспечивает также образование вязкого, богатого кремнекислотой стекла, необходимого для склеивания микролитов кристаллических фаз.

По признаку основной кристаллической фазы установочная радиокерамика подразделяется на группы:

корундовую (глиноземистую);	шпинелевую;
корундо-муллитовую;	шпинель-форстеритовую;
муллит-кремнеземистую (радиофарфор);	форстерито-периклазовую;
цельзиановую;	анортитовую;
стеатитовую; *	воластонитовую;
форстеритовую;	цирконо-муллитовую.

Химический состав керамических материалов приведен в табл. 2-14.

* В связи с тем, что основой этой керамики является метасиликат магния ($MgO \cdot SiO_2$), имеющий несколько модификаций — энстатит, протоэнстатит и клиноэнстатит, которые могут присутствовать в черепке одновременно, дано наиболее распространенное название керамики по сырью — тальковая или стеатитовая.

На диаграммах $\text{BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (рис. 2-5, 2-6, 2-7, 2-8) нанесены фигуративные точки составов перечисленных выше материалов в расчете на основные окислы в соответствии с двойными и тройными системами.

Диаграммы $\text{BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (рис. 2-5) и $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (рис. 2-7) показывают, что составы высокоглиноземистых материалов расположены в поле корунда, в треугольнике конечных продуктов кристаллизации корунда, муллита и цельзиана (анорита).

В условиях равновесия в результате кристаллизации эти материалы состояли бы из указанных трех минералов. Однако обжиг керамики не создает условий, даже близких к равновесию. Поэтому в керамическом черепке можно ожидать образования микролитов корунда за счет перекристаллизации глинозема, сцементированного стекловидной фазой, содержащей остальные компоненты.

Материал марки КМ-1 отличается от корундовых материалов повышенным содержанием кремнезема (табл. 2-14), что вызывает смещение его состава в треугольник, конечными продуктами кристаллизации которого являются муллит, кристобалит (SiO_2) и цельзиан. По условиям кристаллизации, конечными продуктами должны быть указанные минералы, однако, как отмечалось выше, условия эти далеки от равновесных, поэтому следует ожидать образования черепка, в котором кристаллы корунда будут погружены в стекло, насыщенное тончайшими микролитами муллита. Микроскопический анализ материала подтверждает это. Основная масса обожженного черепка складывается из тончайших микролитов муллита, окруженных стеклом; кроме того, наблюдаются группы изъеденных деформированных зерен корунда; поэтому такие материалы и получили название корундо-муллитовых.

В составе радиофарфора преобладает кремнезем. Фигуративная точка состава радиофарфора расположена в поле муллита вблизи пограничной кривой его поля с полем кремнезема. Поэтому основная масса черепка должна быть представлена микролитами муллита, погруженными в вязкое, обогащенное кремнеземом стекло, кристобалитом и остаточными зернами кварца.

Состав цельзиановой керамики марки ЦМ-4 почти совпадает с теоретическим составом цельзиана. Поэтому структура материала должна состоять из кристаллов цельзиана и незначительного количества стекла.

Диаграмма рис. 2-6 показывает, что составы стеатитовых материалов расположены в поле устойчивости клиноэнстатита или в поле устойчивости форстерита рядом с пограничной кривой; они весьма близки между собой и отличаются только природой добавок.

Форстеритовая керамика близка по составу к формуле форстерита, поэтому в черепке такой керамики единственной кристаллической фазой будет форстерит.

Таблица 2-14

Химический состав радиокерамических материалов с ε' ниже 10

Классификация керамики по основной кристаллической фазе	Марка материала	Основные окислы, %						Другие окислы (минерализаторы и стеклообразующие), %
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	BaO	MgO	CaO	B ₂ O ₃	
Корундовая	УФ-46	78	15	3	—	2	—	2
	УФ-53	76	12	3	2	3	2	2
	УФ-61	95	2	—	—	2	—	1
Корундо-муллитовая	КМ-1	60	28	7	—	2	—	3
Муллито-кремнеземистая	Радиофарфор	30	58	8	—	2	—	2
Цельзиановая	ЦМ-4	24	33	39	—	—	1	3
Стеатитовая	Б-17	2	57	8	29	—	—	4
	С-4	3	56	9	29	—	—	3
	С-55	3	56	2	37	—	—	2
Форстеритовая	Ф-58	—	42	—	55	—	2	1
Шпинелевая	Ш-15	60	9	2	20	3	3	3
Шпинеле-форстеритовая	ШФ-59	56	9	3	28	—	2	2
Форстерито-периклазовая	ФП-56	—	30	5	63	—	1	1
Анортитовая	АС-10	32	40	10	—	15	—	3
Волластонитовая	В-1	6	50	3	—	34	—	7
Цирконо-муллитовая	Ц-54	27	49	—	—	—	ZrO ₂ — 21	3

Шпинелевая керамика расположена в поле шпинели, причем состав ее находится в треугольнике конечных продуктов кристаллизации шпинель — кордиерит — муллит. В условиях равновесия можно было бы ожидать кристаллизации всех трех минералов, но так как система неравновесна, то будет кристаллизоваться в основном шпинель.

Шпинеле-форстеритовая керамика, хотя и расположена в поле шпинели, но состав ее находится в двойной системе $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ — $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. В соответствии с этим основной кристаллической фазой должна быть шпинель в тесном прорастании с форстеритом ($\sim 20\%$).

Форстерито-периклазовая керамика обогащена окисью магния, и состав ее располагается в непосредственной близости к пограничной кривой между полями форстерита и периклаза. Это обуславливает кристаллизацию двух фаз в черепке указанной керамики.

Составы анортитовой и волластонитовой керамики (рис. 2-7) лежат в полях кристаллизации соответствующих минералов, поэтому их и следует ожидать в обогащенном черепке этих видов керамики.

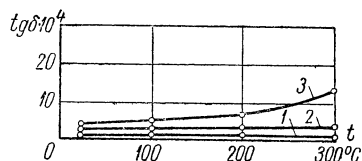


Рис. 2-9. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ некоторых кристаллических соединений:

1 — цельзиана; 2 — корунда, шпинели и форстерита; 3 — муллита.

Диаграмма рис. 2-8 показывает, что состав цирконо-муллитовой керамики расположен в поле муллита вблизи пограничной кривой между полями муллита и циркона, в треугольнике конечных продуктов кристаллизации муллита, циркона и кристобалита (SiO_2). Поскольку система неравновесная и циркон, вводимый в массу в виде

$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, не подвергается изменениям, то в керамике можно ожидать циркон, а также муллит за счет перекристаллизации глинистых компонентов.

Следует отметить, что минералы, выбранные за основу для перечисленных видов керамики, обладают малыми диэлектрическими потерями, незначительно возрастающими в зависимости от температуры. Это в значительной степени определяет и $\text{tg } \delta$ керамики. Однако величина $\text{tg } \delta$ материала, как указывалось выше, зависит также от количества и главным образом от состава стекла.

На рис. 2-9 показана температурная зависимость $\text{tg } \delta$ некоторых минералов. На рис. 2-10 и 2-11 приведены зависимости $\text{tg } \delta$ отдельных марок керамики на их основе, имеющие различный состав стекловидной фазы.

В форстеритовом (Ф-58) и корундовом (УФ-61) материалах электрические свойства определяются в основном кристаллической фазой и очень малым количеством стекла.

В цельзиановом (ЦМ-4) и шпинеле-форстеритовом (ШФ-59) материалах, содержащих стекла со значительным количеством ка-

тиона Ва с большим ионным радиусом, $\operatorname{tg} \delta$ незначителен и мало повышается с температурой.

Повышенное значение $\operatorname{tg} \delta$ в материалах КМ-1, УФ-46 и радиофарфоре обусловлено значительным содержанием в аморфной фазе

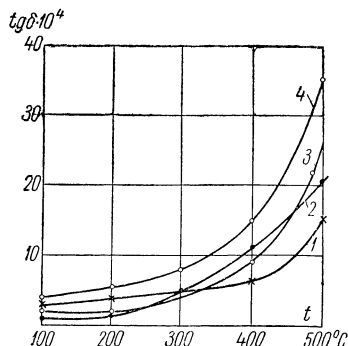


Рис. 2-10. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ радио керамики с малым содержанием стекловидной фазы.

1 — форстеритовая (Ф-58); 2 — цельзиановая (ЦМ-4); 3 — шпинеле-форстеритовая (ШФ-59); 4 — корундовая (УФ-61).

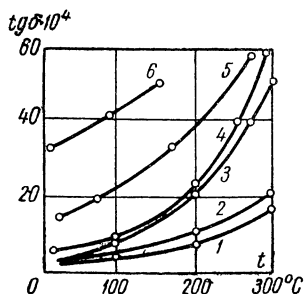


Рис. 2-11. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ радио керамики с высоким содержанием стекловидной фазы.

1 — ультрафарфор (УФ-53); 2 — шпинелевая (Ш-15); 3 — стеатитовая (С-55); 4 — ультрафарфор (УФ-46); 5 — корундо-муллитовая (КМ-1); 6 — радиофарфор.

щелочных окислов за счет большого количества глины и каолина в составе масс. Снижение количества щелочей путем уменьшения содержания глины, введения B_2O_3 в состав стекла несколько улучшает электрические характеристики материала УФ-53.

Корундовая (глиноземистая) керамика

В зависимости от содержания корунда и способа получения исходной окиси алюминия существует ряд разновидностей глиноземистой керамики.

Радиокерамические материалы, содержащие 75—98% Al_2O_3 , называются ультрафарфором, уралитом, алюминооксидом, миналундом и т. д.

По сравнению с другими радиокерамическими материалами корундовые материалы отличаются наибольшей механической прочностью. Они очень устойчивы к термоудару, имеют низкие диэлектрические потери в широком интервале температур и частот, высокую твердость и плотность, а также большую химическую стойкость. Сочетание всех этих свойств позволяет применять корундовые материалы для самых разнообразных целей: в качестве изоляторов для автосвечей, для оснований печатных схем, в магнетронных трубках, для конденсаторов, плат для микромодулей и для вакуум-плотных спаев с металлами и т. д.

Получение чисто корундовой керамики затрудняется тем, что материалы с содержанием окиси алюминия около 100% спекаются при температуре порядка 1800—1900°C. Спекание корундовой керамики происходит на основе собирательной рекристаллизации в отсутствие жидкой фазы или путем жидкостного спекания. Чтобы интенсифицировать процесс спекания, вводят добавки двух видов.

Добавки первого вида способствуют рекристаллизации корунда в твердой фазе. К ним относятся MnO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 и т. п. Незначительное количество этих окислов (0,5—2,0%) снижает температуру спекания корунда до 1600—1700°C, но повышает $tg\ \delta$.

Добавки второго вида создают жидкую фазу либо за счет перехода их в стеклообразное состояние (ашарит и глина), либо за счет образования низкотемпературных эвтектик с окисью алюминия (углекислые и фтористые соли бария, кальция и магния). Эти добавки задерживают рекристаллизацию корунда, способствуют исчезновению пор и соответственно повышают плотность материала благодаря тому, что образовавшаяся жидкая фаза заполняет промежутки между кристаллами корунда и связывает их. Кроме того, они уменьшают значение $tg\ \delta$.

Совместное введение некоторых окислов приводит к снижению температуры спекания, к улучшению свойств материала. В зависимости от характера и качества добавок получают глиноземистые материалы с различными электрическими и механическими свойствами. Снижение температуры спекания корундовых материалов до 1700—1800°C достигается также путем сверхтонкого измельчения глинозема и увеличения времени выдержки при конечной температуре.

Сырьем для получения корундовых материалов служат технический глинозем и электроплавленный корунд. Поскольку глинозем является непластичным компонентом, то для получения пластичных глиноземистых материалов (ультрафарфоров) применяют глины с большой связующей способностью типа глины Часовьярского месторождения.

В зависимости от содержания глинозема, глины и минерализаторов ультрафарфоровые материалы имеют различные свойства и соответственно различные области применения в радиопромышленности.

В качестве установочного материала наиболее широкое применение нашел ультрафарфор марки УФ-46, отличающийся простотой технологии, высокой пластичностью массы и невысокой температурой спекания.

Материал марки УФ-53 при достаточно хорошей пластичности обладает исключительно высокими электрическими и механическими свойствами и предназначается для установочных деталей, низковольтных и высоковольтных конденсаторов, к которым предъявляются повышенные требования.

Материал марки УФ-61 (в разработке участвовала Г. К. Кириллова), а также керамика типа миналунда и алюминоксида, содержащая более 90% Al_2O_3 , используются для изготовления вакуум-плотных спаев с металлами, микроплат, а также для других целей.

Важным технологическим требованием к глиноземистым массам является необходимость полной их однородности и высокой дисперсности. Для этого массы готовят либо путем вибропомола, либо посредством мокрого помола с помощью ультрафарфоровых или высокоглиноземистых мелющих тел до образования частиц размером 2,5—5 мк (единичные — до 8—20 мк). Крупный помол допустим только при изготовлении больших изделий для облегчения их сушки. Совершенно недопустимо длительное нахождение массы в мешалках при отсутствии перемешивания, ибо в этом случае глинозем как компонент с большим удельным весом оседает на дно мешалки, а более легкие компоненты всплывают; в результате происходит расслаивание и нарушается однородность массы. При обжиге деталей из такой массы в черепке материала возникают такие дефекты, как прыщи, пористость; кроме того, понижается его механическая прочность.

Детали из материалов марок УФ-46 и УФ-53 могут оформляться всеми методами, принятыми в радиокерамическом производстве. Детали из материала УФ-61 оформляются прессовкой и горячим литьем под давлением.

Термическим анализом установлено, что наибольшая усадка ультрафарфоровых материалов происходит в пределах температуры 1200—1370°C. До 1200°C материал существенных изменений не претерпевает, поэтому ультрафарфоровые материалы допускают быстрый нагрев и быстрое охлаждение при обжиге.

Быстрое охлаждение обожженных высокоглиноземистых образцов, или так называемая «воздушная закалка», повышает предел прочности при изгибе на 400—1000 кг/см² по сравнению с медленно охлажденными образцами. Это явление можно объяснить возникновением сжимающих натяжений на поверхности образца, а также отсутствием микротрещин в стекле, которые обычно возникают при медленном охлаждении керамики вследствие кристаллизации стекла.

Для ультрафарфоровых деталей мелких и средних размеров может быть рекомендован скоростной режим обжига.

Крупные детали, а также детали сложной конфигурации не рекомендуются подвергать закалке, чтобы дать возможность выровняться температуре наружных и внутренних слоев; в противном случае могут возникнуть напряжения, а следовательно, и трещины.

Для получения наиболее высокой механической прочности ультрафарфоровых материалов необходимо производить их спекание в строго заданном интервале температур, который зависит от степени дисперсности массы.

На рис. 2-12 представлена зависимость $\sigma_{\text{и}}$ от температуры обжига для массы УФ-46 различной тонины помола. Кривая 1 пока-

зывает, что масса, имеющая на сите № 0056 остаток 0,27%, обладает максимальной механической прочностью при обжиге на температуру 1380—1400°C. Наибольшая механическая прочность массы с остатком на сите 0,12% получается при обжиге в пределах температуры 1360—1380°C. Масса с тониной помола 0,02% имеет максимальную прочность при обжиге в пределах температуры 1340—1360°C. Из кривых видно, что интервал температур получения максимальной прочности меньше интервала температур спекания, при котором отсутствует открытая пористость.

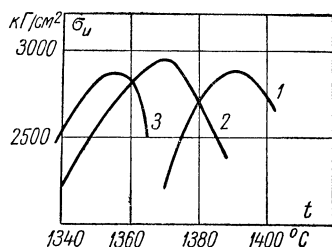


Рис. 2-12. Зависимость предела прочности при статическом изгибе от температуры обжига для ультрафарфора марки УФ-46 при различной тонине помола.

1 — остаток на сите № 0056—0,27%;
2 — остаток на сите № 0056—0,12%;
3 — остаток на сите № 0056—0,02%.

Микроструктура черепка ультрафарфоровых материалов марки УФ-46 — исключительно плотная, мелкокристаллическая и состоит из изометричными зернами кристаллов корунда размером 2—3 мк, реже — до 10 мк. Кристаллы корунда сцементированы тонкими прослойками муллитизированного стекла. Поры в черепке имеют вид мельчайших заплывленных пузырьков размером 1—2 мк. Количество стекловидной фазы

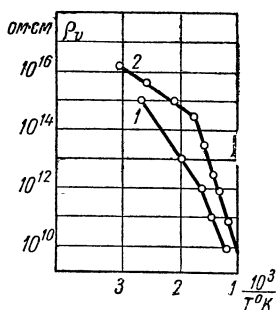


Рис. 2-13. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления корундовой УФ-61 (1) и целезиановой ЦМ-4 (2) радиокерамики.

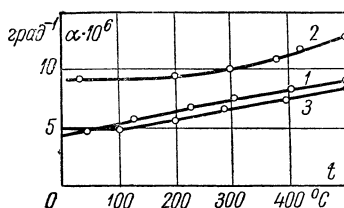


Рис. 2-14. Зависимость температурного коэффициента линейного расширения корундовой УФ-61 (1), форстеритовой Ф-58 (2) и шпинеле-форстеритовой ШФ-59 (3) радиокерамики от температуры.

для материалов марок УФ-46 и УФ-53 составляет примерно 30—35%, а УФ-61 — около 5—10%. Для высокоглиноземистых материалов характерна более крупная зернистость вследствие частичной рекристаллизации корунда.

Свойства материалов марок УФ-46, УФ-53 и УФ-61 приведены в табл. 2-15. Температурная зависимость $\lg \delta$ показана на рис. 2-10

Таблица 2-15

Свойства радиокерамических материалов с ε' ниже 10

Классификация керамики по основной кристаллической фазе	Марка материала	Температура спекания	Относительная диэлектрическая проницаемость при 20 ± 5° C и частоте 0,5—5 Мгц	Температурный коэффициент ТКЕ · 10 ⁶ $\frac{1}{\text{град}^\circ \text{C}}$ в интервале температур 20—80° C при частоте 0,5—5 Мгц	Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta \cdot 10^4$ при частоте 1 Мгц и температуре 20 ± 5° C	Удельное объемное сопротивление ($\text{ом} \cdot \text{см}$) при температуре 100° C	Электрическая прочность, кВ/мм	Предел прочности при сжатии, кг/см ²	Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ ($\frac{1}{\text{град}^\circ \text{C}}$) в интервале температур 20—100° C	Удельный вес черепка, г/см ³
Корундовая	УФ-46	1350—1380	8,0—8,2	+ (80—130)	6—12	10 ¹³	20—25	2500—2800	4,2—5,5	3,2—3,4
	УФ-53	1360—1390	8,0—8,5	+ (90—130)	3—5	10 ¹³ —10 ¹⁴	25—30	2800—3500	4,5—5,0	3,2—3,4
	УФ-61	1600—1650	8,5—9,5	+ (110—125)	1—2	10 ¹⁴ —10 ¹⁵	23—30	3000—3800	4,9—5,8	3,6—3,7
Корундо-моллитовая	КМ-1	1320—1360	7—7,5	+ (100—140)	16—18	10 ¹² —10 ¹³	30—35	1600—2200	3,3—3,5	3,0
	Мулитно-кремнеземистая	1260—1320	7,0—7,5	+ (200 ± 100)	35—50	10 ¹¹	18—20	600	5—6	2,9—3,0
Цельзиановая Стеатитовая	Фарфор ЦМ-4	1380—1400	6,5—7,0	+ (65—70)	1—2	10 ¹⁶ —10 ¹⁷	35—45	900—1100	2,1—2,2	3,0—3,1
	Б-17	1340—1370	6,0—6,5	+ (110 ± 30)	6—8	10 ¹³	25—30	1400—1500	7,0—7,5	2,95
	С-4	1320—1340	6,5	+ (110 ± 20)	7—8	10 ¹²	25—30	1400	6,0—6,5	2,9
Форстеритовая	С-55	1320—1340	6—7	+ (110 ± 30)	3—6	10 ¹³	20—30	1600—2000	6,5—7,0	3,0
	Ф-58	1350—1380	6,8—7,0	+ (100—115)	1—2	10 ¹⁶ —10 ¹⁷	35—40	1600—2000	8—10,6	3,2
	Шинелевая	1360—1390	7,5—8,0	+ (110—140)	4—6	10 ¹³	20—30	1400—1800	5,5—6,1	3,2—3,4
Шинеле-форстеритовая	ШФ-15	1360—1400	7,0—8,0	+ (115—130)	1—2	10 ¹⁵ —10 ¹⁶	35—45	1500—2200	4,8—5,2	3,0—3,2
	ШФ-59	1360—1400	7,5—7,8	+ (120—137)	8—10	10 ¹³	30—35	1200—1300	12,6—13,0 *	3,2—3,4
Форстерито-периклазовая	ФП-56	1350—1400	7,5—7,8	+ (120—137)	8—10	10 ¹³	30—35	1200—1300	12,6—13,0 *	3,2—3,4
	АС-10	1280—1340	7,0—7,5	+ (280 ± 30)	2—3	10 ¹³ —10 ¹⁴	30—50	1000—1200	4,0—4,5	2,7—2,8
	Волластонитовая	1220—1230	6,0—6,5	+ (100 ± 30)	5—6	10 ¹³	30—50	1500—1800	5,0	2,7—2,9
Цирконовая	Ц-54	1360—1400	7,0—8,0	+ (350 ± 50)	50—60	10 ¹¹	20—30	1600—2000	~ 2,0	3,4—3,6

* При 20—900° C.

и 2-11; ρ_V и α для УФ-61 — соответственно на рис. 2-13 и 2-14.

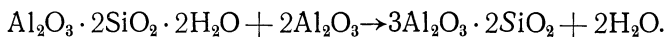
Отрицательной особенностью глиноземистых материалов является их высокая абразивность, затрудняющая механическую обработку сырых заготовок и шлифование обожженных деталей.

Корундо-муллитовая керамика

Керамика на основе корунда и муллита обладает высокой механической прочностью и хорошими электрическими свойствами, хотя содержание пластичных компонентов в ней порядка 53%. Наиболее широкое применение в промышленности нашел материал марки КМ-1.

Основное назначение корундо-муллитового материала — изготовление крупногабаритных деталей, требующих высокой механической прочности. Этот материал применялся для изготовления проходных изоляторов, герметизированных конструкций с использованием пайки, опорных изоляторов и установочных деталей. Корундо-муллитовый материал может быть также применен для изготовления подвесных изоляторов больших размеров, штыревых изоляторов, труб для высоковольтных выключателей высокого давления и других изделий.

Получение корундо-муллитовой керамики основано на реакции разложения каолинитовой молекулы, составляющей основу глин и каолинов, и связывания избытка кремнезема введенным глиноземом в расчете на муллит:



Спекание корундо-муллитового материала в соответствии с указанной реакцией требует температуры порядка 1650—1700°C. Для снижения температуры спекания используют минерализаторы в виде углекислых солей щелочных металлов: бария, кальция и стронция. Кроме того, частичная замена каолина глиной также способствует снижению температуры спекания, так как глина имеет больше примесей, чем каолин.

Высокая пластичность материала позволяет оформлять из него крупногабаритные детали путем протяжки через мундштук. Оформление деталей может быть также осуществлено литьем в гипсовые формы, горячим литьем, прессованием и холодной штамповкой.

Обжиг изделий производится в любой газовой среде. В качестве подсыпки используется глинозем.

В обожженном материале присутствуют не только кристаллы муллита, но и корунда размером 2—3 мк, равномерно распределенные по всему материалу. Мелкозернистая однородная структура обеспечивает высокую механическую прочность и хорошие электрические свойства материала. Стекловидная фаза с высокой вязкостью дает возможность получить материал с широким интервалом спекания, благодаря чему при обжиге крупногабаритных деталей дефектов в черепке не возникает.

Корундо-муллитовая керамика характеризуется высокой термической стойкостью.

Следует отметить, что тонина помола корундо-муллитовой массы, как видно из табл. 2-16, оказывает существенное влияние на температуру спекания и механическую прочность материала.

Таблица 2-16

**Влияние тонины помола на температуру спекания
и механическую прочность корундо-муллитовой керамики**

Тонина помола (остаток на сите №006), %	Температура спекания, °С	Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ²
0,08	1320—1340	1800—2250
0,54	1340—1380	1700—1900
0,90	1360—1380	1700—1800
1,03	1380	1500—1700

Свойства материала марки КМ-1 приведены в табл. 2-15; температурная зависимость $\lg \delta$ показана на рис. 2-11.

Муллито-кремнеземистая керамика — радиофарфор

Радиофарфор является одним из первых материалов, применявшихся в радиопромышленности. По электрическим и механическим свойствам он значительно уступает корундовой и корундо-муллитовой керамике (табл. 2-15, рис. 2-10 и 2-11).

Радиофарфор используется для установочных деталей, к которым не предъявляются высокие электрические и механические требования, и для оснований непроволочных сопротивлений, эксплуатирующихся при температуре до 150°С.

Основными видами сырья для радиофарфора являются каолин, глина, кварцевый песок и углекислый барий. Большое содержание пластичных компонентов в массе (порядка 40%) обеспечивает простую технологию изготовления деталей методом протяжки. Обжиг деталей производится в горнах и электропечах.

Структура радиофарфора состоит из кристаллов муллита размером 2—5 мк, значительного количества стекла, зерен кварца и кристобалита.

Свойства радиофарфора приведены в табл. 2-15; зависимость $\lg \delta$ от температуры показана на рис. 2-11

Цельзиановая керамика

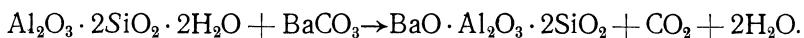
В радиокерамической промышленности используется несколько видов керамики на основе цельзиана. Наиболее технологичным из них является материал марки ЦМ-4 (в его разработке принимали участие Г. К. Кириллова и Г. П. Блохина). Он имеет исключительно высокие

электрические свойства в широком интервале температур и небольшой температурный коэффициент линейного расширения (табл. 2-15).

Хорошие электрические свойства дают возможность использовать цельзиановую керамику не только как установочный материал, но и для изготовления высоковольтных конденсаторов большой реактивной мощности.

Малый температурный коэффициент линейного расширения цельзиановой керамики позволяет применять ее для изготовления каркасов катушек индуктивности.

Исходным сырьем для цельзиановой керамики являются каолин, глина и углекислый барий, которые берутся в соотношении, рассчитанном на получение цельзиана в соответствии с реакцией его образования:



В процессе образования цельзиана происходит значительная усадка черепка (до 40%) вследствие диссоциации BaCO_3 и выделения кристаллизационной воды из каолина и глины. Для снижения усадки производится предварительный синтез цельзиана.

Синтезированный цельзиан в виде спека вводят в массу. Качество спека определяется по наличию в нем свободной окиси бария; содержание BaO должно быть не более 2%, что свидетельствует о полноте прохождения реакции.

Кроме того, повышение содержания свободной окиси бария в спеке вследствие гидратации ухудшает пластичные свойства массы.

В качестве флюса в цельзиановую массу вводят ашарит — $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Отрицательное влияние на электрические свойства цельзиановой керамики оказывают окислы железа и двуокись титана, присутствующие в виде примесей в каолинах и глинах. Поэтому следует применять сырьевые материалы, содержащие минимальное количество этих примесей.

Введение до 2% щелочных окислов в цельзиановую массу не ухудшает электрических свойств обожженного материала, что связано с улетучиванием щелочных окислов в виде метабората щелочей ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) при спекании.

Явление испарения метаборатов из керамики наблюдается при спекании и других керамических материалов, а также при варке стекол.

При длительном измельчении цельзиановой массы в шаровых мельницах в нее могут попадать примеси Al_2O_3 и SiO_2 за счет изнашивания мелющих тел (ультрафарфоровые шары или кремневая галька). Эти примеси ухудшают температурные зависимости $\text{tg } \delta$ цельзиана, как это следует из рис. 2-15.

Увеличение $\text{tg } \delta$, по-видимому, связано с тем, что Al_2O_3 и SiO_2 , попадая в цельзиановую керамику, нарушают состав стекловидной фазы в ней, что приводит к образованию рыхлой структуры стекла с ярко выраженным явлением релаксации катионов.

Для устранения этого явления помол массы производят либо в вибрационных мельницах, либо сокращают цикл помола в шаровых мельницах за счет предварительного тонкого измельчения цельзианового спека вибропомолом.

Свойства цельзиановой керамики в значительной степени зависят от того, какая модификация цельзиана содержится в черепке.

Цельзиан в зависимости от условий синтеза может кристаллизироваться в моноклинной или гексагональной системе.

Гексагональный цельзиан имеет две формы: α и β . Обратимый переход одной формы в другую происходит при температуре 300°C и сопровождается резким изменением объема (рис. 2-16). Это может привести к растрескиванию деталей из цельзиановой керамики во время обжига. Моноклинный цельзиан модификационных превращений не имеет.

В черепке цельзиановой керамики в процессе окончательного обжига всегда кристаллизуется моноклинный цельзиан, образованию которого способствует наличие жидкой фазы. Однако в спеке, который синтезируется предварительно и вводится в количестве 50—60% в цельзиановую массу, в зависимости от условий обжига может образоваться как моноклинный, так и гексагональный цельзиан. Это обстоятельство влияет на свойства черепка цельзианового материала.

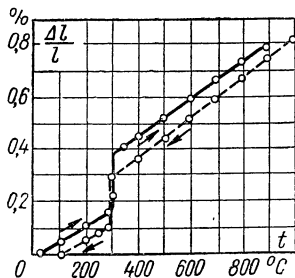


Рис. 2-16. Температурная зависимость расширения гексагонального цельзиана.

Керамика, изготовленная на спеке из моноклинного цельзиана, имеет более мелкозернистую плотную и однородную структуру черепка с более мелкими порами, чем керамика, приготовленная на спеке, содержащем гексагональную модификацию. Соответственно материал на моноклинной модификации цельзиана имеет более высокую механическую и электрическую прочность (40—45 кВ/мм по сравнению с 20—30 кВ/мм у материала на гексагональном спеке. Электрическая прочность определена при постоянном напряжении).

Таким образом, введение в цельзиановые массы спека моноклинной модификации цельзиана обеспечивает более высокие свойства керамического материала. Поэтому важным требованием, предъяв-

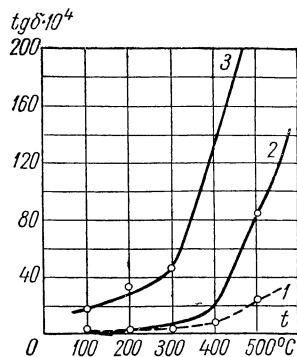


Рис. 2-15. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ цельзиановой керамики ЦМ-4 при разной длительности помола (шары ультрафарфоровые).

1 — 10 час; 2 — 25 час, 3 — 75 час.

ляемым к цельзиановому спеку, является наличие в нем моноклинной модификации. Согласно литературным данным гексагональная модификация высокотемпературна и устойчива в интервале температур 1600—1700°C. Нашими исследованиями цельзиановой керамики установлено, что гексагональная модификация цельзиана кристаллизуется и при низких температурах. Так, при обжиге цельзианового спека в пределах 1000—1300°C в нем кристаллизуется гексагональный цельзиан.

В процессе обжига при температуре выше 1350°C наряду с гексагональным цельзианом начинает кристаллизоваться моноклинный цельзиан, количество которого по мере повышения температуры обжига возрастает. При температуре 1400°C образуется полностью моноклинный цельзиан.

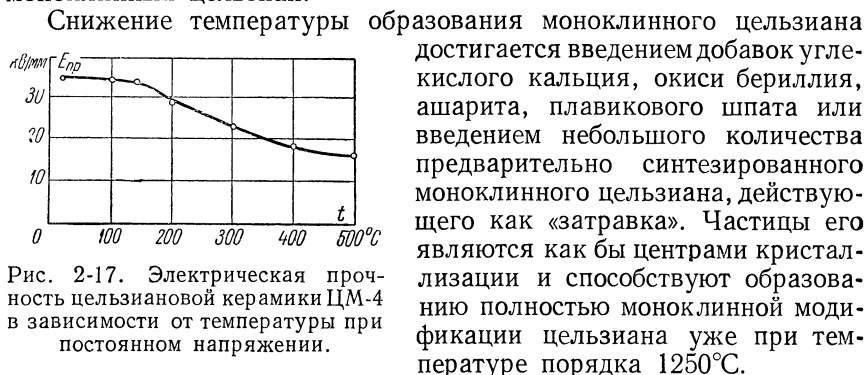


Рис. 2-17. Электрическая прочность цельзиановой керамики ЦМ-4 в зависимости от температуры при постоянном напряжении.

На образование моноклинного цельзиана оказывает также влияние тщательность смешения компонентов. При мокром смешении каолина и углекислого бария в шаровой мельнице моноклинный цельзиан образуется при температуре на 20—30°C ниже, чем при сухом смешении. Изделия из цельзиановой керамики могут оформляться всеми методами, применяемыми в радиокерамическом производстве. Обжиг осуществляется в горнах или электропечах в нейтральной и окислительной средах. Восстановительная среда нежелательна.

Свойства цельзиановой керамики даны в табл. 2-15; температурные зависимости $\tan \delta$ и ρ_v показаны соответственно на рис. 2-10 и 2-13.

Электрическая прочность цельзиановой керамики ЦМ-4 в зависимости от температуры при постоянном напряжении приведена на рис. 2-17.

Цельзиановая керамика устойчива против электрического старения до 500°C, так как она обладает преимущественно электронной электропроводностью.

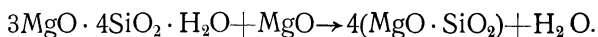
Стеатитовая керамика

К стеатитовой керамике относятся материалы, основной кристаллической фазой которых является метасиликат магния. Благодаря малой абразивности и высоким электрическим свойствам эти мате-

риалы одни из первых нашли широкое применение при изготовлении установочных деталей, конденсаторов, а также внутриламповых изоляторов.

Основным компонентом стеатитовых материалов является тальк. Физико-химические особенности его в значительной мере определяют технологические, электрические и механические свойства стеатита.

Количество кристаллической фазы $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ в черепке стеатитовой керамики обеспечивается по расчету в соответствии с реакцией разложения талька; для связывания освободившегося при разложении талька, кремнезема и образования метасиликата магния вводится окись магния или магнезит:



В стеатитовых материалах характерным является быстрое увеличение количества жидкой фазы и резкое снижение ее вязкости при повышении температуры в процессе обжига изделий. Образование большого количества стекловидной фазы отрицательно сказывается на механической прочности черепка стеатитовой керамики. Снижение вязкости жидкой фазы сужает интервал спекания материала. В качестве добавок, повышающих вязкость жидкой фазы и тем самым увеличивающих интервал спекания материалов, применяются ZrO_2 , ZnO , Pb_3O_4 и др. Эти окислы способствуют также получению в черепке мелкокристаллического метасиликата магния, благодаря чему и повышается механическая прочность стеатитового черепка.

Свойства стеатитовых материалов в значительной степени зависят от структуры использованного талька: однородные мелкокристаллические жировики дают черепок с большей механической прочностью, чем крупнокристаллические тальки.

При оформлении стеатитовых деталей методом протяжки через мундштук, если в массе содержится крупнокристаллический тальк, поверхность деталей после обжига получается морщинистой. Это обусловлено нарушением однородности структуры черепка вследствие деформации пластинок талька в процессе обжига керамики.

Морщинистость поверхности деталей может быть уменьшена или вовсе исключена при использовании мелкокристаллических жировиков, а также при введении в массу предварительно обожженного талька, поскольку обжиг разрушает основную структуру талькового минерала и дает возможность получить мелкие кристаллы метасиликата магния. Это способствует повышению механической прочности стеатитовых материалов.

Как указывалось выше, основной кристаллической фазой обожженного черепка стеатитовой керамики является метасиликат магния $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, который может существовать в нескольких модификациях. Основными из них считают: энстатит, клиноэнстатит,

протоэнстатит и δ -фазу, которая была открыта В. И. Одеlevским в 1956 г.

Согласно литературным данным энстатит при 1260°C переходит в протоэнстатит.

Протоэнстатит является высокотемпературной модификацией; при охлаждении возможен переход его в клиноэнстатит. При комнатной температуре протоэнстатит нестабилен; при растирании, а также при длительном хранении он может переходить в клиноэнстатит.

δ -фаза практически стабильна до 1400°C при наличии высокой вязкости жидкой фазы в стеатитовом черепке.

Модификации $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ отличаются по удельному весу и показателю преломления (табл. 2-17).

Таблица 2 17

Удельный вес и показатель преломления различных модификаций метасиликата магния

Модификация	Удельный вес, г/см ³	Средний показатель преломления
Энстатит	3,190	1,659
Клиноэнстатит	3,274	1,661
Протоэнстатит	3,085	1,617
δ -модификация	3,180	1,661

Ввиду различных удельных весов протоэнстатита и клиноэнстатита модификационное превращение их связано с изменениями объема черепка, что в ряде случаев приводит к вторичной пористости и соответственно к повышению $\text{tg } \delta$ черепка после его увлажнения. Кроме того, наблюдается хрупкость керамики, разрушение ее при кипячении, образование трещин на деталях непосредственно после обжига и при длительном их хранении.

Модификационное превращение протоэнстатита в клиноэнстатит в черепке стеатитовой керамики в значительной мере зависит от количества и вязкости жидкой фазы в процессе спекания, а также от размеров кристаллов $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

При большом количестве стекловидной фазы и высокой ее вязкости, а также малых размерах кристаллов $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ переход протоэнстатита в клиноэнстатит затруднен. Малая вязкость стекловидной фазы способствует кристаллизации $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Крупнокристаллический протоэнстатит легко переходит в клиноэнстатит. Работами ряда авторов показано, что вторичная пористость, хрупкость деталей и другие дефекты стеатитовой керамики особенно наблюдаются в тех случаях, когда масса изготовлена на крупнокристаллическом тальке, плохо смешана или загрязнена кремневой галькой во время помола.

В этом случае образовавшийся в процессе обжига кристобалит претерпевает модификационное превращение с изменением объема

и способствует переходу протоэнстатита в клиноэнстатит. Если кремнезем, случайно попавший в массу, в процессе помола измельчается тонко, то он образует вязкое стекло, способствующее мелкой кристаллизации стабильного протоэнстатита и δ -модификации. Однако загрязнение стеатитовой массы кремнеземом приводит к повышению $\text{tg } \delta$ черепка.

Для получения нестареющего стеатитового черепка со стабильными свойствами и предупреждения модификационных превращений метасиликата магния следует обеспечить мелкую кристаллизацию протоэнстатита или $\delta\text{-MgOSiO}_2$ за счет высокой вязкости жидкой фазы в черепке путем введения соответствующих окислов.

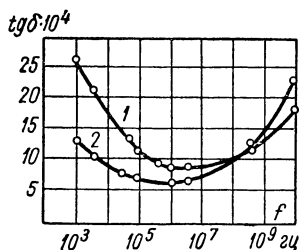


Рис. 2-18. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь стеатита от частоты при 20° С (по данным М. П. Атрошенко).

1 — Б-17; 2 — С-4.

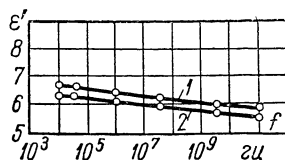


Рис. 2-19. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости стеатита от частоты при 20° С (по данным М. П. Атрошенко)

1 — Б-17; 2 — С-4.

Изделия из стеатитовых материалов оформляются прессованием, штампованием и горячим литьем, а из пластичных масс — еще и протяжкой.

Обжиг изделий из стеатитовых материалов производят в газовых горнах и силтовых печах. В качестве подсыпки служит кварцевый песок.

Основными стеатитовыми материалами, используемыми в настоящее время на заводах радиокерамики, являются материалы марок Б-17, С-4, С-55. Стеатитовые материалы обладают ионной и электронной электропроводностью.

Свойства материалов приведены в табл. 2-15, температурная и частотная зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ' материалов марок Б-17 и С-4 — на рис. 2-18 и 2-19.

Форстеритовая керамика

К форстеритовой керамике относят материалы, кристаллическую основу которых составляет ортосиликат магния $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. В отличие от метасиликата $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ он не имеет модификационных превращений.

Особенностями форстеритовой керамики являются высокие электрические свойства и большой температурный коэффициент

линейного расширения, равный $(10 \div 11) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ в интервале температур от 20 до 900°C.

Благодаря большому температурному коэффициенту линейного расширения, близкому к таковому у металлов, форстеритовая керамика нашла применение в радиоэлектронной промышленности для получения вакуумплотных согласованных (ненапряженных) металлокерамических спаев, широко применяемых в высокочастотных лампах. Кроме того, высокие электрические свойства этого материала позволяют использовать его для деталей, работающих при температуре порядка 500—600°C, и для оснований высокотемпературных непроволочных сопротивлений.

В настоящее время за рубежом и в отечественной промышленности используются различные виды форстеритовой керамики, отличающиеся по составу и свойствам. Одним из форстеритовых безглинистых материалов является материал марки Ф-58, в разработке которого участвовала В. И. Быстрова.

Для производства форстеритовой керамики используется магnezияльное и кремнеземистое сырье, а в качестве флюсующих добавок — бораты, углекислый барий и другие плавни в зависимости от требований, предъявляемых к материалу.

Технологические свойства форстеритовой керамики в значительной степени зависят от исходного сырья. При использовании углекислого магния повышается усадка материала вследствие выделения CO_2 при разложении MgCO_3 . Высокожженная окись магния является менее способным к реакции компонентом, поэтому часть MgO , не вступая в реакцию с SiO_2 , переходит в периклаз, что может вызвать повышение температурного коэффициента линейного расширения керамики.

Получение плотного черепка форстеритовых материалов на чистых окислах затрудняется из-за недостаточного количества жидкой фазы. Полное спекание обеспечивается только при температуре, близкой к температуре плавления форстерита (примерно 1800°C).

Лучшим сырьевым материалом для производства форстеритовой керамики является обожженный тальк с добавлением окиси магния. При использовании талька технология изготовления материалов значительно упрощается благодаря образованию метасиликата магния ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), из которого, согласно исследованиям Бережного, форстерит образуется гораздо быстрее, чем из окислов MgO и SiO_2 .

Так как метасиликат магния имеет ряд модификаций, обладающих различной кристаллической решеткой с разной степенью уплотнения в ней ионов, то процесс спекания форстеритового материала в значительной мере зависит от наличия той или иной модификации $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ в обожженном тальке.

Метасиликат магния, образующийся при обжиге талька в пределах температуры 1100—1300°C, вследствие плохо сформированной дефектной решетки находится в активном состоянии. Поэтому об-

разование форстерита в данном случае происходит при более низких температурах.

При обжиге талька выше 1350°C образуется $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, имеющий более упорядоченную решетку, количество дефектов в ней уменьшается; в результате реакция образования форстерита протекает более медленно.

Образование форстерита в случае использования необожженного талька происходит при более высоких температурах, аналогичных для материалов на высокоожженном тальке. Повышение температуры в данном случае, по-видимому, связано с тем, что образованию

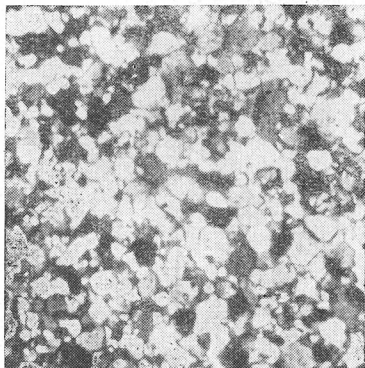


Рис. 2-20. Микроструктура черепка форстеритового материала марки Ф-58 на тальке, обожженном при 1200°C .

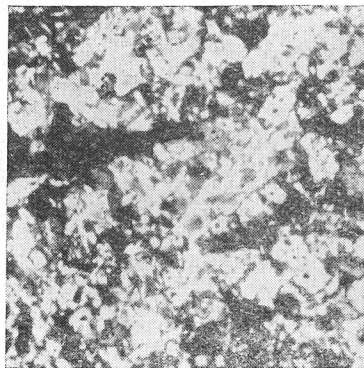


Рис. 2-21. Микроструктура черепка форстеритового материала марки Ф-58 на сыром тальке.

метасиликата из необожженного талька предшествует процесс разложения тальковой молекулы.

Материалы, изготовленные с тальком, обожженным при температуре $1100\text{—}1300^{\circ}\text{C}$, спекаются при более низкой температуре и имеют плотный черепок. Структура их однородна, сложена зернами форстерита размерами $5\text{—}15\text{ мк}$ и очень незначительным количеством стекла (рис. 2-20). Механические и электрические свойства таких материалов высокие.

Температура спекания материалов с необожженным и высокоожженным тальком значительно больше. Микроструктура черепка их менее однородна и отличается большим количеством пор (рис. 2-21), что обуславливает понижение механической прочности и повышение $\text{tg } \delta$ после увлажнения.

Таким образом, для получения форстеритовой керамики с высокими свойствами необходимо применять тальк, обожженный при температуре не ниже 1100 и не выше 1350°C , с целью обеспечения содержания в нем метасиликата магния в активном состоянии.

Форстеритовые материалы можно молоть в вибрационных и шаровых мельницах с ультрафарфоровыми шарами в качестве мелющих тел.

Оформление деталей из форстеритовых материалов осуществляется различными способами: горячим литьем, прессованием и штампованием, а также протяжкой с пластификаторами.

Обжиг деталей из форстеритового материала в зависимости от их составов производится в горнах или электропечах. В качестве подсыпки применяют обожженный кварцевый песок.

Форстеритовые материалы устойчивы против электрического старения и обладают ионной и электронной электропроводностью. При температурах ниже 700°C преобладает электронная электропроводность, а при более высоких температурах — ионная.

Свойства материала марки Ф-58 приведены в табл. 2-15, температурные зависимости $\lg \delta$, α и ρ_v показаны соответственно на рис. 2-10, 2-14 и 2-22.

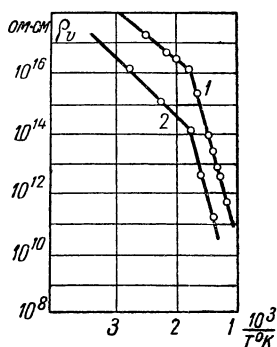


Рис. 2-22. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления форстеритовой Ф-58 (1) и шпинеле-форстеритовой ШФ-59 (2) радиокерамики.

Шпинелевая керамика

Шпинелевая керамика по своим электрическим характеристикам и механической прочности является одним из лучших высокочастотных материалов. Основная кристаллическая фаза этой керамики $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

В качестве исходных компонентов для синтеза шпинели используется γ -глинозем и магнезиальное сырье: магнезит, окись магния, углекислый магний и т. п.

Образование шпинели при использовании чистого сырья происходит при очень высокой температуре, поэтому для снижения температуры спекания и шпинелеобразования применяются минерализаторы: бораты и плавленый шпат.

В радиокерамической промышленности нашел применение шпинелевый материал марки Ш-15.

С целью обеспечения максимального количества кристаллической фазы в черепке и снижения коэффициента усадки в массу вводится спек предварительно синтезированной шпинели. Пластифицирующей добавкой служит глина.

Помол массы осуществляется в шаровых мельницах мокрым способом. Рекомендуемая тонина помола определяется остатком на сите № 006 не более 0,05%.

Особенностью шпинелевой массы является возможность затвердевания шликера вследствие образования $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в том случае, когда в спеке содержится избыток окиси магния. В результате

дегидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в процессе обжига на деталях возникают прыщи и раковины.

Масса Ш-15 обладает высокой пластичностью. Оформление деталей из этой массы производится протяжкой.

Материал Ш-15 рекомендуется для изготовления деталей, обжигаемых в подвешенном состоянии.

При изготовлении из указанного материала крупных изделий возможна их деформация во время обжига в связи с быстрым уменьшением вязкости жидкой фазы в процессе спекания черепка. С этой же особенностью шпинелевой керамики связана склонность ее к рекристаллизации при повышенных температурах обжига.

Характеристики материала Ш-15 приведены в табл. 2-15 и на рис. 2-11.

Шпинеле-форстеритовая керамика

Кристаллической основой шпинеле-форстеритовой керамики является шпинель и форстерит. Совместная кристаллизация двух минералов дает возможность получить керамический материал (ШФ-59) с плотной мелкокристаллической структурой черепка, так как каждая из фаз препятствует росту кристаллов другой фазы.

Шпинеле-форстеритовая керамика обладает высокой механической прочностью и хорошими электрическими свойствами. Это позволяет использовать ее для самых разнообразных целей: изготовления конденсаторов, установочных деталей и для вакуум-плотных согласованных металлокерамических спаев.

В качестве основного исходного сырья для шпинеле-форстеритовой керамики используются необожженный глинозем, глина и магнезиальное сырье. Шпинель предварительно синтезируется (см. стр. 80) и в виде спека вводится в массы, что позволяет снизить коэффициент усадки материала. Часть шпинели и форстерита образуется при реакции MgO с содержащимися в глине SiO_2 и Al_2O_3 .

В качестве минерализатора служит ашарит — $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Действие бора основано на образовании боратов магния, которые легко вступают в реакцию с Al_2O_3 и способствуют образованию шпинели.

Описываемый материал пластичен, что позволяет оформлять детали из него всеми методами, принятыми в радиокерамике. Обжиг деталей производится в горнах и электропечах. В качестве подсыпки используется глинозем. Свойства материала ШФ-59, в разработке которого участвовала Г. К. Кириллова, приведены в табл. 2-15; температурная зависимость $\text{tg } \delta$ показана на рис. 2-10, а температурного коэффициента линейного расширения и ρ_V — на рис. 2-14 и 2-22.

Материал ШФ-59 может быть использован для изготовления деталей, работающих при высоких температурах, благодаря наличию в нем преимущественно электронной электропроводности.

Форстерито-периклазовая керамика

Форстерито-периклазовая керамика, в отличие от других видов материалов с $\epsilon' < 10$, обладает наибольшим температурным коэффициентом линейного расширения, равным $(12,6 \div 13) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ в пределах температуры от 20 до 900°C.

Описываемый материал в основном предназначается для осуществления согласованных вакуумплотных спаев с медью и с ее сплавами. Кристаллической основой его являются форстерит и периклаз, обладающие высокими температурными коэффициентами линейного расширения и хорошими электрическими свойствами.

На диаграмме состояния системы $\text{MgO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ (см. рис. 2-6) видно, что поля кристаллизации периклаза и форстерита граничат между собой, благодаря чему совместная их кристаллизация возможна и в твердой фазе.

Для получения материала с максимальным температурным коэффициентом линейного расширения наилучшей основой мог бы быть периклаз, имеющий $\alpha = 13,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Однако получить материал на основе одного периклаза затруднительно из-за высокой температуры его спекания. Кроме того, материал на основе периклаза гигроскопичен, что связано, по-видимому, со способностью MgO гидратироваться при неполной перекристаллизации ее в периклаз.

Исходными компонентами для образования в спеке форстерита и периклаза служат тальк Онотского месторождения, MgO и MgCO_3 .

Тальк и MgO берутся в количествах, обеспечивающих в материале молекулярное соотношение форстерита и периклаза 2 : 1. Температура спекания такого состава очень высока, поэтому в качестве минерализаторов используются углекислый барий и ашарит.

Помол массы может производиться сухим или мокрым способом в шаровых мельницах, а также в вибромельницах; однако в процессе мокрого помола при недостаточном количестве воды магнезия вызывает схватывание шликера, поэтому помол лучше производить в вибромельницах. Наилучшей является тонина помола до остатка 0,03—0,05% на сите № 0056.

Масса оформляется методом прессования и горячим литьем. При изготовлении образцов способом горячего литья под давлением их механическая прочность повышается сравнительно с другими методами. Это обстоятельство можно объяснить благоприятным влиянием двукратного обжига, обеспечивающего хорошую кристаллизацию форстерита и периклаза.

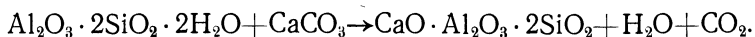
Структура черепка материала складывается периклазом и форстеритом с незначительными прослойками стекла. Размер зерен периклаза 3—9 $\mu\text{к}$; мелкозернистая структура обеспечивает высокую механическую прочность и термостойкость материала.

Свойства материала марки ФП-56 приведены в табл. 2-15.

Анортитовая керамика

Керамика на основе анортита отличается от других установочных материалов высокой электрической прочностью и большим значением температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (табл. 2-15). При этом ТК ϵ материала может меняться в пределах от $+400 \cdot 10^{-6}$ до $+60 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ в случае совместной кристаллизации анортита и цельзиана.

В радиокерамической промышленности используется анортитовый материал марки АС-10, разработанный Г. К. Кирилловой. Основным исходным сырьем для него являются каолин и мел, взятые из расчета на образование анортита по реакции:



Анортит в массу вводится в виде спека с тем, чтобы снизить коэффициент усадки деталей. Для образования небольшого количества цельзиана добавляется углекислый барий.

Масса обладает высокой пластичностью, благодаря чему детали легко оформляются методом протяжки. Широкий интервал спекания способствует получению деталей хорошего качества. Структура материала представлена мелкими кристаллами (2—5 мк) анортита в тесном проращении с цельзианом, сцементированными тонкими прослойками стекла с незначительным количеством пор (1—3%).

Мелкозернистая структура и большое удельное объемное сопротивление описываемого материала позволяют использовать его для производства оснований высокотемпературных непроволочных сопротивлений. Высокая электрическая прочность дает возможность рекомендовать его для изготовления радиодеталей, рассчитанных на повышенные рабочие напряжения. Отрицательным свойством анортитовой керамики является растворимость ее в кислотах.

Характеристики материала марки АС-10 приведены в табл. 2-15.

Волластонитовая керамика

За последние годы в зарубежной технике нашли широкое применение волластонитовые материалы, которые характеризуются высокой термической стойкостью и малыми диэлектрическими потерями. Основной кристаллической фазой этих материалов является метасиликат кальция ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$).

Необходимо отметить существенную особенность материалов, содержащих силикат кальция, — их узкий интервал спекания, обусловленный быстрым нарастанием количества жидкой фазы и уменьшением ее вязкости с повышением температуры. Расширению интервала спекания материалов на основе волластонита способствуют добавки SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и бариево-цирконового силиката. Наилучшей добавкой является бариево-цирконовый силикат, однако при введении его в волластонитовую массу даже в количестве 10% интервал спекания ее не превышает 15°C. Следует отметить, что все

перечисленные добавки несколько ухудшают электрические и механические свойства материалов.

Вследствие узкого интервала спекания волластонитовых материалов их наиболее целесообразно использовать для изготовления пористых деталей, не требующих большой точности в температурах обжига. К таким деталям могут быть отнесены внутриламповые изоляторы, основания для проволочных сопротивлений и т. п. Изделия из волластонита — термостойки.

Волластонит вводится в керамические массы в необожженном виде, так как предварительно обожженный волластонит резко снижает механическую прочность материалов. Как показал микроскопический анализ, материалы на сыром волластоните содержат в основном вытянутые переплетающиеся между собой длиннопризматические кристаллы. Структура образцов материала, содержащего предварительно обожженный волластонит, сложена зернами метасиликата кальция, т. е. волокнообразная структура в них отсутствует, чем и объясняется снижение их механической прочности.

Высокочастотные материалы, содержащие волластонит, более термостойки, чем стеатитовые. Детали из этих масс могут быть оформлены протяжкой, прессованием, литьем в гипсовые формы, горячим литьем и штамповкой. Незначительный коэффициент усадки масс, содержащих волластонит, позволяет получать детали с точными размерами.

Свойства одного из волластонитовых материалов, разработанного А. М. Эйделькинд, приведены в табл. 2-15.

Цирконо-муллитовая керамика

Цирконо-муллитовая керамика отличается высокой термостойкостью, малым температурным коэффициентом линейного расширения, большой механической прочностью.

В зависимости от назначения керамики в качестве исходного сырья может быть использован природный циркон или спек $ZrO_2 \cdot SiO_2$, синтезированный из чистых окислов. Другими компонентами этой керамики являются окислы щелочноземельных металлов, глина и бентонит.

Известен ряд составов цирконо-муллитовой керамики как с малыми, так и с повышенными диэлектрическими потерями. Электрические характеристики в значительной степени зависят от чистоты исходного сырья.

Одним из видов цирконо-муллитовой керамики является материал марки Ц-54, образцы которого после десяти теплосмен от 800 до 20°C (охлаждение сжатым воздухом) теряют свою механическую прочность по сравнению с первоначальной не более чем на 10%. Поэтому он может быть рекомендован для изготовления радиодеталей, к которым предъявляются требования высокой термической стойкости и большой механической прочности.

Детали из цирконо-муллитовой керамики легко оформляются методом протяжки благодаря высокой пластичности массы. Обжиг деталей производится в горнах и в электропечах.

Структура обожженного черепка керамики марки Ц-54 состоит из мелких кристаллов циркона, сцементированных стеклом, которое пронизано тонкими иглами муллита.

Свойства керамики Ц-54 приведены в табл. 2-15.

Материалы на основе кристаллизующихся стекол

В последние годы получил признание новый вид материалов на основе кристаллизующихся стекол. По своей природе стеклокристаллические материалы являются промежуточными между стеклом и керамикой. Благодаря субмикроструктурной структуре эти материалы отличаются высокой механической прочностью ($\sigma_{\text{и}} = 2000 \div 5000 \text{ кг/см}^2$). С целью получения мелкокристаллической структуры в стекло вводятся специальные добавки, являющиеся центрами кристаллизации, которые при определенной термической обработке вызывают быструю мелкую и полную кристаллизацию основного состава.

Закристаллизованные стекла по механической прочности, твердости, термостойкости превосходят во много раз исходные стекла и обладают хорошими электрическими свойствами. В зарубежной технике эти материалы получили название *пирокерам*, отечественное название — *ситалл*.

Разновидностью пирокерама является *фотокерам*, который позволяет получить точные фотокопии на стекле в виде фотоизображения или рельефа. Это свойство основано на светочувствительности исходных стекол, а также большой разности температур начала кристаллизации облученных и необлученных участков.

Скорость растворения в HF закристаллизованного стекла таких составов во много раз больше, чем скорость растворения «аморфного» стекла. Подобрав режим травления и концентрацию плавиковой кислоты, можно получить рельеф рисунка определенной глубины.

В настоящее время пирокерам нашел широкое применение за границей в ракетной технике, радиотехнике, в двигателях внутреннего сгорания. Кроме того, из пирокерама изготавливаются шарикоподшипники, трубы и строительные материалы.

Глазури

Глазурь представляет собой тонкий стекловидный слой (0,1—0,2 мм), образующийся на поверхности керамических изделий в результате расплавления смеси окислов и силикатов, нанесенных на изделия перед обжигом.

На радиокерамические детали глазурный слой наносится для предохранения их от загрязнений, снижающих поверхностное сопротивление, а также для склейки деталей.

Слой глазури, нанесенный на керамику, должен иметь достаточную твердость, большую механическую прочность, хорошую эластичность, высокую термостойкость и должен прочно соединяться с керамической основой, без трещин и цека, а также без отслаивания и прочих дефектов. Температурные коэффициенты линейного расширения глазури и керамики должны быть близки. Если температурный коэффициент линейного расширения глазури больше или меньше, чем керамики, то возможно возникновение цека и отслаивание глазури.

Кроме того, от глазурного слоя требуется высокое значение удельного поверхностного сопротивления и минимальное увеличение диэлектрических потерь материалов, покрытых глазурью.

По составу глазури представляют собой щелочные и щелочно-земельные свинцовые алюмосиликаты. В зависимости от состава они обладают различной устойчивостью против действия влаги. К радиодеталям, используемым в условиях повышенной влажности, предъявляются требования по химической стойкости против влаги, которая приводит к разрушению поверхности глазури вследствие гидролиза силикатов. Щелочные силикаты образуют при этом едкую щелочь, снижающую удельное поверхностное сопротивление радиодеталей в результате возникновения ионной электропроводности.

В связи с повышенными требованиями к глазурям для радиодеталей необходимо вводить в них больше двухвалентных окислов, так как гидролиз их идет медленнее. Помимо этого, окислы двухвалентных металлов заметно уменьшают диэлектрические потери; особенно благоприятное действие в этом отношении оказывают ионы тяжелых металлов. Глазури, обладающие высокой химической стойкостью, характеризуются лучшими электрическими свойствами, высокой механической прочностью и повышенной твердостью.

Глазури делятся на тугоплавкие и легкоплавкие.

Тугоплавкие глазури богаты кремнеземом и окислами алюминия, общее содержание которых доходит до 85—90%. Они изготавливаются из кварцевого песка, глинозема, полевого шпата и глины.

Тугоплавкие глазури применяются для изделий, подвергаемых однократному обжигу, и наносятся на необожженные детали.

Легкоплавкие глазури более бедны кремнеземом. Для их изготовления используется кварцевый песок, углекислые соли стронция, бария и кальция, сурик и свинцовые белила.

Легкоплавкие глазури плавятся при температурах ниже температуры спекания черепка керамических деталей и наносятся на обожженные детали.

Установочные радиодетали в зависимости от их назначения покрываются тугоплавкой или легкоплавкой глазурью. При использовании легкоплавких глазурей следует учесть, что глазурованные детали могут подвергаться серебрению. Во избежание растворения серебра в глазури и загрязнения ее углеродом (продуктом сгорания канифоли и скипидара) необходимо, чтобы темпера-

Состав, свойства и назначение глазурей, используемых для покрытия радиодеталей

Состав глазури, %	Удельный вес (при глазуровании), $г/см^3$	Плавокость и температура растекания, $^{\circ}C$	Удельное поверхностное сопротивление при $100 \pm 5^{\circ}C$, $ом$	Температурный коэффициент линейного расширения в интервале $20-100^{\circ}C$, $град^{-1}$	Назначение
Полевой шпат — 80 Тальк оновотский — 17,5 Бентонит — 2,5	1,26—1,30	Тугоплавкая 1300—1380	10^{13}	$(5 \div 6) \cdot 10^{-6}$	Для глазурования обожженных на утиль и сырых деталей, изготовленных из слепатитовых и глиноземистых материалов
Фритта — 70 Каолин сырой — 27 Плавиковый шпат — 3	1,75—1,80	Легкоплавкая 300—1100	10^{14}	$4 \cdot 10^{-6}$	Для глазурования изделий со спекшимся черепком, изготовленных из слепатитовых и глиноземистых материалов
Полевой шпат — 33 Кварцевый песок — 26 Мрамор — 18 Сушь масс — 10 Каолин глуховецкий — 10 Магнезит — 3	1,75—1,80	Легкоплавкая 1200—1250	10^{14}	$(8,5 \div 9) \cdot 10^{-6}$	Для глазурования изделий со спекшимся черепком, изготовленных из шпинелевой, шпинеле-форстеритовой и форстеритовой керамики

Примечание. Состав фритты: сурик свинцовый — 43%; кварцевый песок — 24%; борная кислота — 30%; каолин сырой — 3%.

тура растекания глазури была выше температуры вжигания серебра примерно на 150°C или ниже температуры вжигания серебра приблизительно на 150°C, если глазурь наносится после серебрения.

Состав, свойства и назначение некоторых глазурей, используемых для покрытия радиодеталей, приведены в табл. 2-18.

2-5. ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ РАДИОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ВЫШЕ ДВЕНАДЦАТИ

В качестве кристаллической основы высокочастотных конденсаторных керамических материалов используются соединения с повышенным и высоким значением диэлектрической проницаемости — рутил, титанаты, цирконаты, станнаты щелочноземельных металлов. Электрические свойства этих соединений приведены в табл. 2-19.

Таблица 2-19

Свойства соединений, образующих кристаллическую фазу
конденсаторной радиокерамики

Формула химического соединения	Тип структуры	ϵ' при 20°C	$\text{ТК}\epsilon \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ в интервале 20—80°C	$\text{tg } \delta$ 104 при $f = 1 \cdot 10^6 \text{ гц}$ и $t = 20^\circ\text{C}$	Температура спе- кания, °C
TiO_2	Рутил	90	— 800	10	1450
CaTiO_3	Перовскит (с моноклинным смещением осей)	150	— 1500	3	1500
SrTiO_3	Перовскит (идеальная куби- ческая решетка)	250	— 2500	3	1600
BaZrO_3	Перовскит (идеальная ку- бическая решетка)	38	— 350	—	1800
ZrTiO_4	Орторомбическая решетка	40	— 100	5	1750
BaSnO_3	Перовскит (идеальная ку- бическая решетка)	22	Отрицатель- ный	—	1700
MgTiO_3	Ильменит	14	+ 70	3	1450
Mg_2TiO_4	Шпинель	14	+ 60	3	1450
NiTiO_3	Ильменит	18	+ 30	4	1500
$\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$	—	30	0	5	1320
CaZrO_3	Перовскит (с моноклинным смещением осей)	25	+ 50	3	1500
SrZrO_3	Перовскит (идеальная куби- ческая решетка)	30	+ 100	5	1600
CaSnO_3	Перовскит (с моноклинным смещением осей)	14	+ 110	5	1600
SrSnO_3	Перовскит (идеальная куби- ческая решетка)	18	+ 180	5	1700

Для подавляющего большинства соединений металлических окислов арифметическая сумма значений $\text{ТК}\epsilon'$ и $\text{ТК}\alpha$ не совпадает

с номинальными значениями температурных коэффициентов емкости конденсаторов, приведенными в табл. 2-3 и 2-4. Поэтому приходится сочетать две или несколько кристаллических фаз с различными по знаку значениями $\text{ТК}\epsilon'$ или использовать твердые растворы, в которых при изменении соотношения между компонентами ϵ' и $\text{ТК}\epsilon'$ монотонно изменяются, в то время как $\text{tg } \delta$ остается малым в широкой области концентраций.

Метод компенсации $\text{ТК}\epsilon'$ получил широкое применение для регулировки величины и знака $\text{ТК}\epsilon'$ термостабильной конденсаторной радиокерамики.

В рецептуре конденсаторных керамических материалов предусматриваются также добавки, способствующие снижению температуры спекания материала.

Высокочастотные конденсаторные керамические материалы принадлежат в основном к системам:

- а) $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$;
- б) $\text{CaZrO}_3\text{—CaTiO}_3$;
- в) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{—CaTiO}_3$;
- г) $\text{CaSnO}_3\text{—CaZrO}_3\text{—CaTiO}_3$.

Каждая система включает группу технических материалов с определенными значениями диэлектрической проницаемости и ее температурного коэффициента.

Рассмотрим особенности свойств этих материалов.

Материалы на основе системы $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$

В системе $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$ существует соединение ZrTiO_4 и ограниченная область твердых растворов моноклинной ZrO_2 и рутила. Твердые растворы ZrO_2 и область составов $\text{ZrO}_2\text{—ZrTiO}_4$ в конденсаторной радиокерамике не могут быть использованы вследствие модификационных превращений моноклинной двуокиси циркония. Наоборот, область составов $\text{ZrTiO}_4\text{—TiO}_2$ получила очень широкое техническое значение.

Наиболее высоким содержанием двуокиси титана характеризуется керамика Т-80 на основе твердого раствора рутила, соответствующая по своим свойствам группе «б» I класса ГОСТ 5458-57.

Относительная диэлектрическая проницаемость керамики Т-80 составляет 70—75; $\text{ТК}\epsilon' = -(700 \pm 100) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

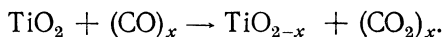
Двуокись циркония (2—5%) стабилизирует электрические свойства рутила. Для снижения температуры спекания и повышения пластичности в массу Т-80 вводится некоторое количество глины и бентонита. Даже незначительные добавки этих компонентов ухудшают диэлектрические потери материала. Поэтому в рецептуре керамики Т-80 предусматривается добавка углекислого бария, образующего с глиной и бентонитом бариевое алюмосиликатное стекло со значительно меньшими диэлектрическими

потерями. Содержание стеклофазы в керамике Т-80 составляет 10—12%.

Очень эффективно сказывается на снижении температуры спекания и расширении интервала температуры спекания добавка плавикового шпата.

Изделия из массы Т-80 могут оформляться методами прессования, протяжки через мундштук, горячего литья под давлением, литья в гипсовые формы, пленочной технологии. В зависимости от метода оформления деталей масса Т-80 готовится на сырой двуокиси титана или обожженной при 1200—1300°C. Изделия из керамики Т-80 обжигаются в интервале температур 1340—1400°C. Газовая среда при обжиге должна быть окислительной.

При обжиге в восстановительной или слабовосстановительной среде образуются соединения титана с более низкой валентностью согласно реакции:



При этом увеличивается тангенс угла диэлектрических потерь, уменьшается удельное сопротивление и снижается электрическая прочность материала.

Повторный обжиг в окислительной среде значительно улучшает электрические характеристики, особенно, если толщина стенки изделий невелика.

Одним из первых, получивших широкое применение для производства термостабильных конденсаторов, является керамический материал Т-20 с относительной диэлектрической проницаемостью 22—24, $\text{TK}\epsilon' \approx -50 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ и $\text{tg } \delta \approx 6 \cdot 10^{-4}$.

Кристаллическая фаза в керамике Т-20 представляет собой соединение ZgTiO_4 с относительной диэлектрической проницаемостью порядка 40 и $\text{TK}\epsilon' = -100 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Регулировка $\text{TK}\epsilon$ производится путем введения углекислого бария и глинистых компонентов (глина, бентонит), образующих бариевое алюмосиликатное стекло (~ 20 —25%) с положительным $\text{TK}\epsilon'$, величина которого зависит от содержания окиси бария. При малом содержании BaCO_3 в шихте (3—4%) $\text{TK}\epsilon'$ материала составляет $-(30 \div 40) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; при увеличении содержания BaCO_3 до 5—6% значение $\text{TK}\epsilon'$ возрастает (по абсолютной величине) до $-(50 \div 70) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Следует заметить, что составы с ограниченным содержанием BaO в стеклофазе характеризуются повышенным $\text{tg } \delta$. Поэтому необходимо, чтобы содержание BaCO_3 в массе было не менее 5%.

Из керамики Т-20 изготавливаются в основном трубчатые конденсаторы низкого напряжения. Обжиг изделий из описываемой керамики должен производиться в окислительной газовой среде. Температура спекания изделий 1400—1450°C.

Керамический материал с относительной диэлектрической проницаемостью порядка 40 и температурным коэффициентом диэлек-

трической проницаемости около $-100 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ (группа «а» класса II по ГОСТ 5458-57) представляет собой кристаллическую фазу ZrTiO_4 с незначительными прослойками (2—5%) ортотитаната цинка, образующегося за счет введения минерализатора — окиси цинка.

При изготовлении указанных материалов используются сырые двуокись титана и циркония.

Изделия оформляются методами прессования, протяжки через мунштук, горячего литья под давлением, пленочной технологии. Обжиг изделий производится в интервале температур 1400—1500°C. Газовая среда при обжиге должна быть окислительной. Содержание СО допускается не более 3%. При увеличении содержания СО (до 5%) окись цинка улетучивается, кристаллы ZrTiO_4 начинают расти, в результате чего увеличивается открытая пористость. При обжиге в сильно восстановительной среде соединение ZrTiO_4 частично распадается с выделением моноклинной ZrO_2 . Процесс этот необратим.

К области составов ZrTiO_4 — TiO_2 относятся керамические материалы с относительной диэлектрической проницаемостью от 40 до 80 и $\text{TK}\epsilon'$ от $-100 \cdot 10^{-6}$ до $-750 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Эти керамические материалы представляют собой механическую смесь ZrTiO_4 и твердого раствора рутила с незначительными прослойками ортотитаната цинка за счет минерализатора — окиси цинка.

Зависимость относительной диэлектрической проницаемости и ее температурного коэффициента от концентрации компонентов ZrTiO_4 и TiO_2 представлена на рис. 2-23.

Изделия из керамики с $\text{TK}\epsilon' = -(150 \div 750) \cdot 10^{-6}$ могут оформляться теми же методами, что и из керамики с более низким $\text{TK}\epsilon'$.

Обжиг изделий производится в интервале температур 1300—1480°C. Газовая среда при обжиге должна быть окислительной. Обжиг в восстановительной среде (при содержании СО больше 3%) приводит к окончательному браку изделий.

Предельная рабочая температура конденсаторов, изготовленных из керамики Т-80 и Т-20, не превышает +85°C; при длительной эксплуатации относительная влажность воздуха не должна превышать 70%. В случае керамических материалов, представляющих

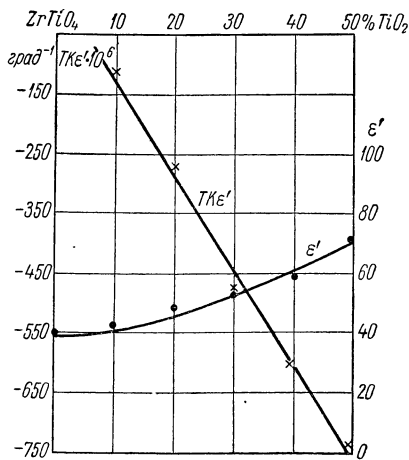


Рис. 2-23. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости и ее температурного коэффициента системы ZrTiO_4 — TiO_2 от весовой концентрации TiO_2 .

собой чистую кристаллическую фазу $ZrTiO_4$ или механическую смесь $ZrTiO_4$ — твердый раствор рутила, рабочая температура конденсаторов может составлять 150°C , а относительная влажность при длительной эксплуатации может быть увеличена до 98%.

На рис. 2-24 представлена временная зависимость удельного объемного сопротивления образцов керамических материалов системы ZrO_2 — TiO_2 при температуре 250°C и напряженности постоянного электрического поля 1 кВ/мм (форсированный режим). Боль-

шей стабильностью удельного объемного сопротивления во времени обладают керамические материалы, не содержащие в своем составе стекло-видной фазы.

Материалы на основе системы $CaZrO_3$ — $CaTiO_3$

Система $CaZrO_3$ — $CaTiO_3$ представляет собой непрерывный ряд твердых растворов простого замещения $Ca(Zr, Ti) O_3$. Относительная диэлектрическая проницаемость составов этой системы меняется от 30 до 150, $TK\epsilon'$ — от $+50 \cdot 10^{-6}$ до $-1500 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ (рис. 2-25).

К рассматриваемой системе относится, в частности, керамический материал марки Т-150.

Наиболее широкое применение среди материалов этой системы получила керамика

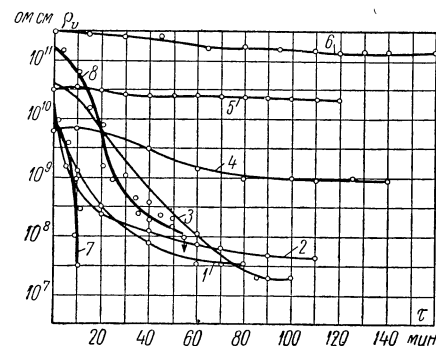


Рис. 2-24. Зависимость удельного объемного сопротивления составов системы ZrO_2 — TiO_2 от времени выдержки при температуре 250°C и напряженности постоянного электрического поля 1 кВ/мм .

- 1 — TiO_2 — 97,5% + ZrO_2 — 2,5%;
- 2 — TiO_2 — 95% + ZrO_2 — 5%;
- 3 — TiO_2 — 90% + ZrO_2 — 10%;
- 4 — TiO_2 — 85% + ZrO_2 — 15%;
- 5 — TiO_2 — 50% + $ZrTiO_4$ — 50%;
- 6 — $ZrTiO_4$ (минерализатор ZnO);
- 7 — керамика Т-80 (с содержанием ZrO_2 — 2%);
- 8 — керамика Т-80 (с содержанием ZrO_2 — 20%).

Т-150, представляющая собой чистый титанат кальция и соответствующая по своим свойствам группе «а» класса I по ГОСТ 5458-57. Относительная диэлектрическая проницаемость керамики Т-150 порядка 150 и $TK\epsilon' \approx -1500 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Электрические свойства $CaTiO_3$ были исследованы около двадцати лет назад. Однако высокая температура обжига и узкий интервал спекания титаната кальция долгое время не давали возможности использовать это соединение в качестве технического материала. Применение минерализатора ZrO_2 обеспечило достаточно широкий интервал спекания титаната кальция. Применение мела вместо мрамора при синтезе титаната позволило снизить температуру обжига изделий из керамики Т-150 до 1340 — 1380°C .

Синтез титаната кальция производится при температуре 1200—1300°C. Полнота синтеза определяется содержанием свободной окиси кальция. Для прессованных изделий содержание ее допускается до 2%, при протяжке и литье в гипсовые формы — до 1%.

При обжиге изделий из керамики Т-150, так же как и при синтезе титаната кальция, должна поддерживаться окислительная газовая среда. Обжиг в восстановительной газовой среде приводит к ухудшению электрических свойств керамики Т-150.

Изделия из массы Т-150 оформляются методами прессования, протяжки через мундштук, литья в гипсовые формы, горячего литья под давлением и пленочной технологии. По данным М. А. Соколовой, на литьевые свойства массы Т-150 влияет не только температура синтеза CaTiO_3 , но и газовая среда при синтезе.

Ряд керамических материалов, относящихся к этой системе, представляет собой твердые растворы $\text{Ca}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ с различным соотношением CaZrO_3 и CaTiO_3 . В составе таких материалов преобладает цирконат кальция.

Отклонения от стехиометрического состава приводят к повышению температуры спекания материала, в особенности при высоком содержании CaZrO_3 . Избыток ZrO_2 вызывает заметное ухудшение электрических свойств, так как в этом случае помимо цирконата кальция образуется твердый раствор двуокиси циркония и окиси кальция. Синтез цирконата кальция контролируется по содержанию свободной CaO и нерастворимого остатка в HCl . Температура синтеза CaZrO_3 —1250—1300°C.

Повышение температуры синтеза CaZrO_3 также приводит к частичному образованию твердого раствора.

Изделия из материалов системы CaZrO_3 — CaTiO_3 спекаются в интервале температур 1360—1420°C. В качестве добавки, расширяющей интервал спекания, служит SrCO_3 . Электрические свойства цирконатовой керамики мало зависят от газовой среды при обжиге. Следует заметить, что спекание цирконатовой керамики затрудняется с увеличением содержания цирконата кальция.

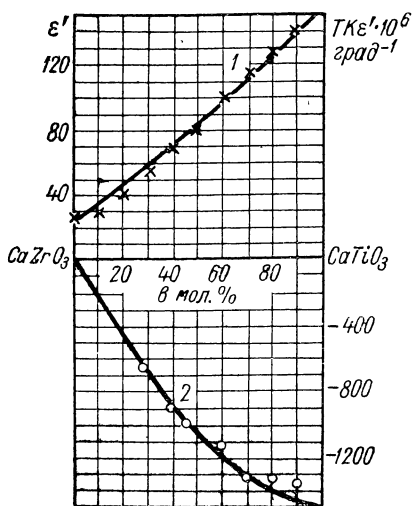


Рис. 2-25. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости (1) и ее температурного коэффициента (2) твердых растворов CaZrO_3 — CaTiO_3 от молярной концентрации титаната кальция (по данным Г. А. Смоленского).

Преимуществом материалов, относящихся к системе CaZrO_3 — CaTiO_3 , по сравнению с материалами системы ZrO_2 — TiO_2 , является более высокая рабочая температура.

Материалы на основе системы Mg_2TiO_4 — CaTiO_3

Система Mg_2TiO_4 — CaTiO_3 представляет собой механическую смесь ортотитаната магния и титаната кальция. На основе этой системы можно получить керамические материалы как с положительным, так и с отрицательным значением $\text{ТК}\epsilon'$.

Техническое применение нашел материал с положительным значением $\text{ТК}\epsilon'$, относительной диэлектрической проницаемостью 13—14 и $\text{ТК}\epsilon' = +(30 \div 50) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Основной кристаллической фазой здесь является ортотитанат магния; фазой, компенсирующей $\text{ТК}\epsilon'$, служит CaTiO_3 (2—3%). Увеличение содержания этого соединения приводит к заметному ухудшению спекания материала.

Раздельного синтеза Mg_2TiO_4 и CaTiO_3 при приготовлении массы не требуется. Поэтому производится одновременная загрузка всех компонентов (включая и минерализатор — ZrO_2), помол и затем обжиг шихты при температуре 1300—1350°C.

Изделия оформляются методами прессования и протяжки. Температура спекания изделий 1440—1460°C. Газовая среда при обжиге должна быть окислительной. Материал имеет очень узкий интервал спекания. Повышение температуры обжига приводит к росту кристаллов Mg_2TiO_4 и возникновению открытой пористости.

Материалы на основе системы CaSnO_3 — CaZrO_3 — CaTiO_3

Система CaSnO_3 — CaZrO_3 — CaTiO_3 представляет собой непрерывный ряд твердых растворов $\text{Ca}(\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. Практическое значение в этой системе получили керамические материалы с минимальными значениями $\text{ТК}\epsilon'$, а именно: $+33 \cdot 10^{-6}$; 0; $-33 \cdot 10^{-6}$; $-47 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; $-75 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Относительная диэлектрическая проницаемость этих материалов несколько больше ($\epsilon' \approx 18 \div 20$), чем в случае титано-магнезиальной керамики.

Станнатная керамика — трехспечная. Станнат кальция синтезируется при температуре 1380—1420°C, цирконат кальция — при 1250—1300°C и титанат кальция — при 1200—1300°C.

Регулировка $\text{ТК}\epsilon'$ материалов производится путем изменения содержания титаната кальция — практически от 3 до 7% (рис. 2-26). Для снижения температуры спекания материалов используются незначительные добавки глины и окиси цинка, образующие стеклофазу керамики (~ 5 —7%).

Изделия из станнатной керамики оформляются методами прессования, протяжки через мундштук, горячего литья под давлением, пленочной технологии.

Обжиг изделий производится в интервале температур 1380—1420°C. При обжиге необходима окислительная газовая среда. Обжиг в слабовосстановительной среде ухудшает спекание, приводит к увеличению тангенса угла потерь, снижению электрической прочности и изменению $\text{ТКе}'$. Обжиг в восстановительной среде вызывает окончательный брак изделий.

Предельная рабочая температура конденсаторов из станнатной керамики превышает 150°C.

2-6. Низкочастотные радиокерамические материалы со сверхвысокой диэлектрической проницаемостью

В течение последних 10—15 лет широкое применение получили радиокерамические материалы со сверхвысоким значением относительной диэлектрической проницаемости, достигающим десятков тысяч. Они обладают многими специфическими физическими свойствами, отличающими их от обычных диэлектриков. Такие материалы получили название сегнетоэлектриков; керамические материалы, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, принято называть сегнетокерамикой.

Общие свойства сегнетоэлектриков

Название «сегнетоэлектрики» происходит от названия первого вещества, на котором были обнаружены и изучены аномальные электрические свойства — сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Впоследствии были открыты многочисленные соединения с разной структурой и разным химическим составом, в которых наблюдались сходные явления.

Сегнетоэлектриками называются вещества, которые в определенном интервале температур обладают самопроизвольной (спонтанной) электрической поляризацией в отсутствии внешнего электрического поля. В этом отношении они являются электрическими аналогами ферромагнитных материалов (последние обладают самопроизвольной намагниченностью в отсутствии внешнего магнитного поля).

Взаимодействие энергии электростатического поля спонтанной поляризации и поверхностной энергии кристаллов приводит к тому, что в нормальных условиях сегнетоэлектрик разбит на области с различными направлениями спонтанной поляризации — домены.

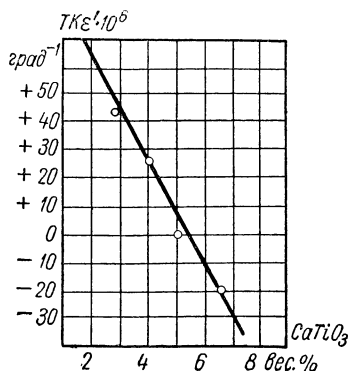


Рис. 2-26. Зависимость $\text{ТКе}'$ станнатной керамики от содержания CaTiO_3 (по данным И. Е. Зеленковой).

Переход тех или иных кристаллов в состояние с сегнетоэлектрическими свойствами сопровождается изменением структуры при температуре перехода, причем структура кристалла в сегнетоэлектрическом состоянии является менее симметричной. Температуру, при которой происходит такой переход, называют *точкой Кюри* (опять-таки аналогично ферромагнитным материалам).

В точке Кюри температурная зависимость ϵ' проходит через максимум. Диэлектрические потери сегнетоэлектриков высоки (обычно $\operatorname{tg} \delta > 0,005$) и также проходят через максимум вблизи точки Кюри.

На рис. 2-27 представлена для примера зависимость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для типичного сегнетоэлектрика BaTiO_3 .

Наличие спонтанной поляризации и доменной структуры приводит к тому, что полная поляризация, диэлектрическая проницаемость и потери сегнетоэлектриков зависят от напряженности электрического поля, что резко отличает их от обычных диэлектриков.

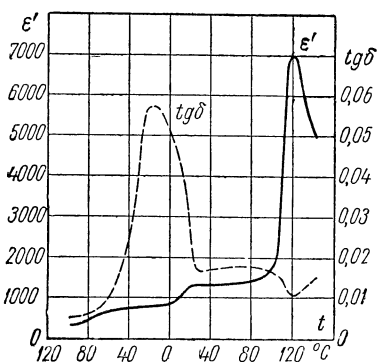


Рис. 2-27. Зависимость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ титаната бария от температуры.

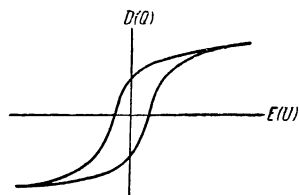


Рис. 2-28. Петля диэлектрического гистерезиса титаната бария.

Зависимость электрического смещения (заряда) от приложенного напряжения переменной полярности имеет характерный вид гистерезисной петли (рис. 2-28).

На рис. 2-29 показана типичная зависимость относительной диэлектрической проницаемости и $\operatorname{tg} \delta$ от напряженности приложенного переменного электрического поля. Видно, что ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ вначале резко растут, а при дальнейшем увеличении поля проходят через максимум и затем несколько уменьшаются. Относительная диэлектрическая проницаемость и потери сегнетоэлектриков изменяются также от приложенного постоянного электрического поля.

На рис. 2-30 приведена зависимость ϵ' , измеренная в слабом переменном поле при одновременно наложенном постоянном поле.

Зависимости относительной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков от напряженности электрического поля показывают, что конденсаторы с диэлектриком из сегнетокерамики являются нелинейными элементами электрических цепей.

Сегнетоэлектрики обладают пьезоэлектрическим эффектом. Сущность пьезоэлектрического эффекта состоит в возникновении электрических зарядов на поверхности диэлектрика при воздействии на него механического давления (прямой пьезоэлектрический эффект) и в изменении линейных размеров образца при наложении на диэлектрик электрического поля (обратный пьезоэлектрический эффект).

Необходимым условием появления пьезоэлектрических свойств у поликристаллических сегнетоэлектриков (керамики) является

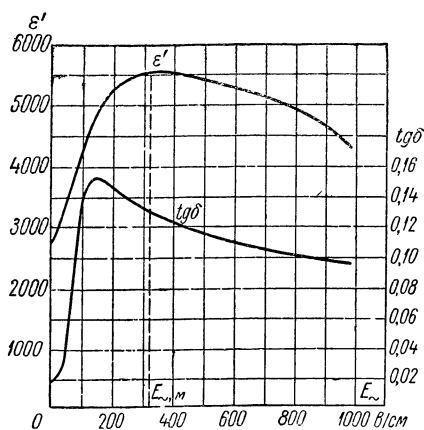


Рис. 2-29. Зависимость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ от напряженности переменного электрического поля для материала на основе BaTiO_3 при 20°C .

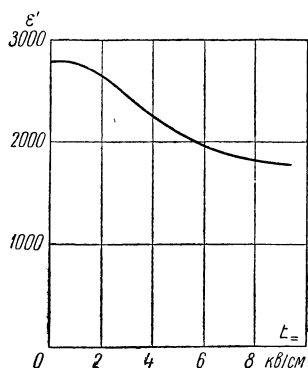


Рис. 2-30. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости керамики на основе BaTiO_3 от напряженности постоянного электрического поля (в слабом переменном поле) при 20°C .

предварительная выдержка образцов в сильном постоянном электрическом поле в течение определенного времени.

Сегнетоэлектрики подвержены старению, заключающемуся в уменьшении ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ с течением времени при хранении. Интенсивность этого процесса различна для различных материалов. Особенно сильно старение проявляется при температурах несколько ниже точки Кюри и почти совершенно отсутствует у материалов со сглаженной зависимостью относительной диэлектрической проницаемости от температуры. Процесс старения замедляется при воздействии на образец переменного электрического поля.

Сегнетокерамика получила широкое распространение в радиотехнике прежде всего как материал со сверхвысокой диэлектрической проницаемостью для изготовления конденсаторов с большой удельной емкостью. Сегнетоэлектрики имеют достаточно высокое удельное объемное сопротивление (10^{10} — 10^{12} $\text{ом} \cdot \text{см}$ при 100°C),

но сравнительно низкую электрическую прочность (у различных материалов от 30 до 100 кВ/см) и высокие диэлектрические потери. Эти характеристики определяют область применения сегнетокерамических конденсаторов главным образом как низкочастотных на сравнительно невысокие рабочие напряжения. Некоторые виды сегнетокерамики могут применяться для изготовления импульсных высоковольтных конденсаторов, работающих в электрических цепях с импульсами одной полярности.

В современной технике используются также пьезоэлектрические свойства сегнетокерамики. Керамические пьезоэлементы широко применяются в звуковоспроизводящей аппаратуре, для излучения и приема ультразвуковых колебаний, в качестве измерителей давления, ускорений и вибраций.

Зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков от напряженности электрического поля позволяет применять конденсаторы из сегнетокерамики как нелинейные емкости в схемах диэлектрических усилителей, модуляторов частоты и некоторых других устройств. Сегнетоэлектрики с прямоугольной петлей гистерезиса принципиально могут быть использованы для изготовления «ячеек памяти» в электронной вычислительной технике.

Сегнетокерамические материалы

Вещества, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, можно разделить на две большие группы: сегнетоэлектрики с водородной связью и сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа.

Первая группа представляет собой главным образом водорастворимые и органические кристаллы, имеющие весьма ограниченное применение. Наиболее важное значение приобрели кислородно-октаэдрические соединения, поэтому в дальнейшем речь будет идти только об этой группе.

Сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа могут обладать различной структурой, но характерным для них является октаэдрическое окружение ионами кислорода небольших по размеру катионов (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Zr^{4+} , Ta^{5+} , W^{6+} и др.), электронная оболочка которых имеет строение, подобное электронной оболочке благородного газа (рис. 2-31, а). Наличие таких октаэдров служит отличительным признаком сегнетоэлектриков этого типа. В настоящее время известно большое число сегнетоэлектриков, кристаллизующихся в октаэдрических структурах перовскита, пирохлора и др.

Рассмотрим характеристики некоторых сегнетоэлектриков, являющихся кристаллической основой радиокерамических материалов.

Титанат бария. Метатитанат бария BaTiO_3 часто называют просто титанатом бария.

При высоких температурах BaTiO_3 кристаллизуется в кубической структуре перовскита (рис. 2-31, б). При температуре около 120°C

происходит фазовый переход, причем ниже точки этого перехода элементарная ячейка становится тетрагональной, и в кристалле возникает спонтанная поляризация. При дальнейшем охлаждении в BaTiO_3 наблюдаются еще два фазовых перехода — из тетрагональной фазы в ромбическую вблизи $+5^\circ \text{C}$ и из ромбической в ромбоэдрическую фазу вблизи -70°C . Эти переходы не приводят к исчезновению сегнетоэлектрических свойств.

Диэлектрическая проницаемость BaTiO_3 проходит через максимумы в точках фазовых переходов; особенно резкий максимум отмечается при 120°C (см. рис. 2-27). При температурах, несколько

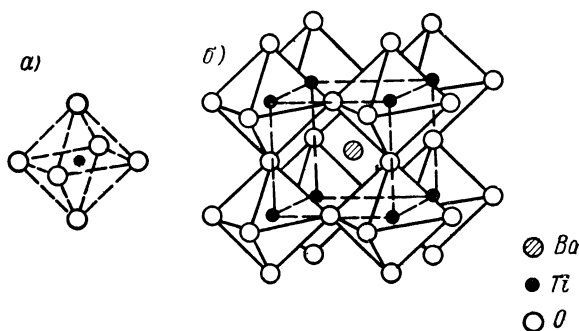


Рис. 2-31. Строение титаната бария.
а — ион титана в кислородном октаэдре; б — элементарная ячейка BaTiO_3 .

меньших температур фазовых переходов, наблюдаются максимумы $\text{tg } \delta$.

Титанат стронция. Это соединение (SrTiO_3) обладает сегнетоэлектрическими свойствами лишь при температурах вблизи абсолютного нуля. При комнатной температуре титанат стронция имеет кубическую элементарную ячейку со структурой перовскита и является обычным линейным диэлектриком с большим отрицательным $\text{TK}\epsilon'$.

Титанат свинца. Данное соединение (PbTiO_3) кристаллизуется также в структуре типа перовскита и имеет точку Кюри при 500°C . Ниже этой температуры титанат свинца является сегнетоэлектриком, причем низкотемпературные фазовые переходы в нем отсутствуют. В точке Кюри структура PbTiO_3 из кубической переходит в тетрагональную. Ввиду большой летучести PbO при обжиге титанат свинца может быть синтезирован только в защитной атмосфере паров окиси свинца.

На рис. 2-32 показана зависимость относительной диэлектрической проницаемости PbTiO_3 от температуры.

Метаниобат свинца. Метаниобат свинца (PbNb_2O_6), в отличие от титанага свинца, может быть получен в открытой атмосфере. Точка Кюри PbNb_2O_6 составляет 570°C .

Зависимости относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь PbNb_2O_6 от температуры приведены на рис. 2-32.

Твердые растворы и специальные добавки к ним. В большинстве случаев практическое использование чистых сегнетоэлектрических соединений нецелесообразно как из-за трудностей получения спеченных изделий, так и вследствие неудовлетворительных их электрических свойств. Так, например, BaTiO_3 проявляет резко выраженную зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, метаниобат свинца имеет низкую диэлектрическую проницаемость в рабочей области температур и т. д.

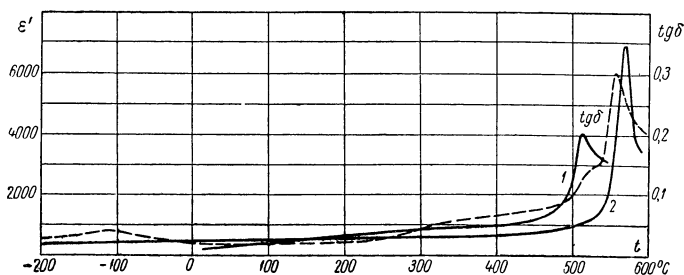


Рис. 2-32. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости PbTiO_3 (1) и PbNb_2O_6 (2) от температуры. Пунктиром показана зависимость тангенса угла потерь PbNb_2O_6 (2).

Существуют методы, позволяющие разрабатывать сегнетокерамические материалы с желаемыми электрическими свойствами. К ним в первую очередь следует отнести образование твердых растворов.

Образование твердых растворов может привести к понижению или повышению точки Кюри, к относительному сглаживанию температурной зависимости ϵ , повышению нелинейности, а иногда даже к появлению сегнетоэлектрических свойств у линейных диэлектриков. При образовании твердых растворов, как правило, улучшается спекание образцов.

Известно, что различные кристаллы могут образовывать твердые растворы во всем интервале концентраций смешиваемых веществ или в некоторой ограниченной области этих концентраций. В качестве примера можно привести систему $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$, в которой образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой типа перовскита (рис. 2-33). Из рисунка видно, что при определенных концентрациях BaSnO_3 максимум относительной диэлектрической проницаемости сдвигается в область более низких температур и величина ϵ' при этом возрастает почти вдвое. Противоположный результат получается при образовании твердого раствора PbTiO_3 в BaTiO_3 : точка Кюри повышается, а второй фазовый переход

сдвигается в область низких температур, что приводит к более плавной зависимости ϵ от температуры.

В радиокерамических материалах используются главным образом твердые растворы в системах $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$, $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$, $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$, $\text{SrTiO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ и некоторые другие.

Важным методом регулирования электрических свойств сегнетокерамики следует считать введение малых добавок окислов к основной кристаллической фазе. Такие добавки не только играют роль минерализаторов, но отчасти входят в кристаллическую решетку

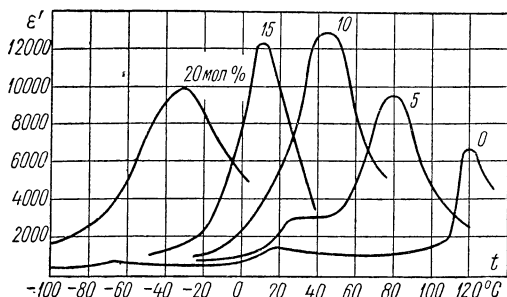


Рис. 2-33. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости от температуры для различных составов системы $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$. Цифры на кривых указывают содержание BaSnO_3 в молярных процентах (по Г. А. Смоленскому).

основной фазы, существенно изменяя положение точки Кюри, величину диэлектрической проницаемости и нелинейные свойства. Необходимо отметить, что некоторые добавки или примеси в исходном сырье могут оказать нежелательное влияние на электрические и технологические свойства сегнетокерамических материалов. К ним можно, например, отнести добавки, которые приводят к образованию стекловидной фазы, резко снижающей диэлектрическую проницаемость керамики.

Механизм влияния тех или иных добавок на свойства основной кристаллической фазы, как правило, весьма сложен. Одна и та же добавка при разных условиях ее введения и спекания деталей может по-разному взаимодействовать с основной фазой, образовывать твердые растворы, гетерогенные смеси или приводить к возникновению новых соединений. Все это будет сильно отражаться на электрических свойствах готовых изделий, вследствие чего необходимо тщательное соблюдение соответствующей технологии.

Промышленные сегнетокерамические материалы. Как указывалось выше, сегнетокерамика применяется в основном для изготовления низкочастотных конденсаторов с емкостью до 0,05—0,1 мкф, пьезоэлементов и нелинейных конденсаторов.

Материалы для производства обычных конденсаторов должны иметь как можно большую величину диэлектрической проницаемости с малой зависимостью от температуры, небольшие потери, как можно меньшую зависимость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ от напряженности поля (малую нелинейность), высокие значения удельного объемного и поверхностного сопротивлений и электрической прочности.

В промышленности используется несколько сегнетокерамических материалов, каждый из которых находит применение для различных типов конденсаторов, так как ни один материал не отвечает совокупности всех перечисленных требований.

Существующую промышленную сегнетокерамику для производства конденсаторов можно подразделить на три группы:

1) материалы со сглаженной зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры;

2) материалы с максимальным значением диэлектрической проницаемости в определенном интервале температур;

3) материалы с малыми диэлектрическими потерями и повышенной электрической прочностью.

К первой группе относится материал СМ-1 на основе титаната бария с добавкой окислов циркония и висмута. Этот материал обладает довольно пологой зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры; величина ϵ' при комнатной температуре составляет около 3000. Из керамики СМ-1 изготавливаются малогабаритные конденсаторы на низкие напряжения.

Представителем второй группы может служить материал Т-7500, основной кристаллической фазой которого является твердый раствор SrTiO_3 и CaTiO_3 в BaTiO_3 . Точка Кюри для этого материала находится в области комнатной температуры, поэтому вблизи нее диэлектрическая проницаемость имеет максимальное значение. Данный материал применяется для изготовления конденсаторов, работающих вблизи комнатной температуры, в том числе и высоковольтных.

Материал третьей группы Т-900 отличается малыми диэлектрическими потерями в области рабочих температур ($\operatorname{tg} \delta \leq 0,005$ при частоте 1000 гц). Основная кристаллическая фаза этого материала представляет собой твердый раствор замещения с вычитанием в системе $\text{SrTiO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$; поэтому его часто называют стронций-висмутовым титанатом. Максимум диэлектрической проницаемости этого материала находится вблизи -80°C при частоте 1000 гц. Температурное положение максимумов ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ зависит от частоты приложенного напряжения (рис. 2-34). При комнатной температуре тангенс угла диэлектрических потерь Т-900 в области высоких (свыше 1 Мгц) частот увеличивается с ростом частоты и при 20—30 Мгц достигает очень больших значений (свыше 0,1).

Изделия из материала Т-900 обладают плотным мелкокристаллическим черепком и отличаются высокими, по сравнению с аналогичными деталями из других сегнетокерамических материалов, зна-

чениями электрической прочности. Материал Т-900 используется главным образом для изготовления высоковольтных конденсаторов.

На рис. 2-35 приведены зависимости ϵ' от температуры для трех указанных материалов при частоте 1 кГц.

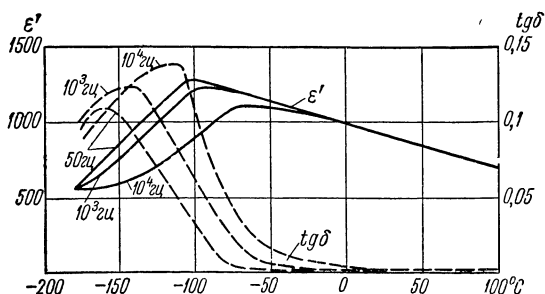


Рис. 2-34. Зависимость ϵ' и $\text{tg } \delta$ стронций-висмутовых титанатов от температуры при разных частотах (по Г. И. Сканави, Я. М. Ксендзову и др.).

В настоящее время получают распространение другие сегнетоэлектрические материалы для конденсаторов, отличающиеся большей величиной диэлектрической проницаемости и более сглаженной зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры. Кристаллической основой этих материалов являются твердые растворы в системах $\text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$ и др.

Пьезокерамика. Пьезоэлектрические свойства сегнетоэлектрических материалов позволяют изготавливать из них высокоэффективные пьезоэлементы, применяемые в различного рода электроакустических и измерительных устройствах, а за последнее время и в резонаторах для пьезоэлектрических фильтров.

Для придания поликристаллическому образцу сегнетоэлектрика пьезоэлектрических свойств он должен быть выдержан в сильном постоянном электрическом поле (15—20 кВ/см) в течение нескольких часов, часто при повышенной температуре. Этот процесс называется поляризацией пьезо керамики.

Мерой эффективности пьезоэлектрика является величина пьезоэлектрического модуля (пьезомодуля), представляющего собой отношение заряда, возникшего на обкладках пьезоэлектрика, к силе, вызвавшей этот заряд. Пьезоэффект в керамических материалах описывается тремя пьезомодулями: d_{31} , d_{33} , d_{15} .

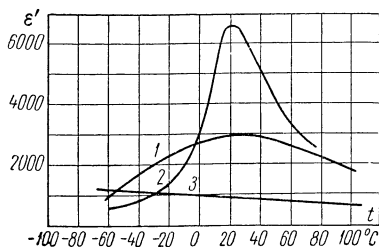


Рис. 2-35. Зависимость ϵ' от температуры для трех конденсаторных сегнетокерамических материалов. 1 — SM-1; 2 — T-7500; 3 — T-900.

Пьезомодуль d_{31} характеризует заряд, возникший на электродах образца под действием механической силы в направлении, перпендикулярном направлению поля поляризации.

Пьезомодуль d_{33} характеризует заряд, возникший под действием силы, действующей в направлении поляризации.

Пьезомодуль d_{15} характеризует заряд, возникший под действием механических напряжений сдвига.

Практический интерес обычно представляет величина пьезомодулей d_{31} и d_{33} . Для керамических образцов эти пьезомодули имеют идентичную зависимость от температуры, но отличаются по величине и знаку.

Керамические пьезоэлектрики имеют высокие значения пьезомодулей. Так, например, пьезомодуль d_{33} титаната бария почти в 100 раз выше пьезомодуля такого широкого распространённого пьезоэлектрика, как кварц.

Пьезоэлектрические характеристики поляризованной сегнетокерамики зависят от температуры окружающей среды, напряжённости поляризующего поля и других параметров режима поляризации, а также от времени (старение).

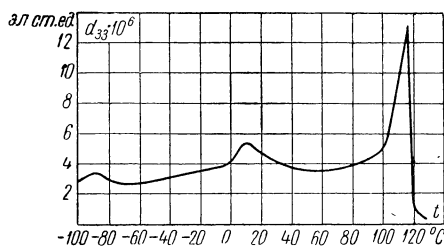


Рис. 2-36. Зависимость пьезомодуля d_{33} титаната бария от температуры (по Г. А. Смоленскому).

На рис. 2-36 приведена зависимость пьезомодуля d_{33} от температуры для титаната бария. Из рисунка видно, что кривая d_{33} почти полностью повторяет ход кривой ϵ' при нагреве. Выше точки Кюри пьезоэффект сегнетокерамики пропадает и не восстанавливается после охлаждения. Для придания образцу пьезоэлектрических свойств необходима повторная поляризация.

Величина пьезомодулей возрастает при повышении напряжённости поляризующего поля и времени выдержки при поляризации, однако эти параметры ограничены электрической прочностью материала. В течение первых недель после поляризации величина пьезомодулей падает в ряде случаев до 85% от первоначальной величины, но затем уменьшение пьезомодулей происходит гораздо медленнее, и они достигают более или менее стабильных значений.

В качестве пьезокерамических материалов наибольшее распространение получил материал на основе BaTiO_3 с небольшой добавкой Al_2O_3 (Т-1600); добавка не оказывает существенного влияния на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства BaTiO_3 .

В последнее время получают распространение другие пьезокерамические материалы, отличающиеся главным образом большей стабильностью величины пьезомодуля в зависимости от температуры и времени. Это материалы систем $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$, $\text{PbNb}_2\text{O}_6 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$ и некоторые другие.

Вариконды. Зависимость емкости сегнетокерамических конденсаторов от напряженности электрического поля (нелинейные свойства) позволяет применять их в разнообразных радиотехнических устройствах в качестве диэлектрических усилителей мощности, умножителей частоты, в цепях частотной модуляции и других.

Материалы с резко выраженными нелинейными свойствами могут быть получены на основе титаната бария с добавками небольших количеств некоторых окислов. Мерой нелинейности того или иного материала могут служить: величина напряженности переменного электрического поля, при котором диэлектрическая проницаемость достигает максимального значения $E_{\text{макс}}$ (см. рис. 2-29), и коэффициент нелинейности K , показывающий, во сколько раз увеличивается диэлектрическая проницаемость относительно своего начального значения: $K = \frac{E_{\text{макс}}}{E_{\text{нач}}}$.

Сегнетоэлектрик с высокими нелинейными свойствами характеризуется сочетанием большого коэффициента нелинейности и малого значения $E_{\text{макс}}$. У материала ВК-1, получившего практическое применение, $E_{\text{макс}}$ составляет около 1 кВ/см, а $K = 4 \div 5$. Коэффициент нелинейности новых нелинейных материалов, разработанных в последнее время, достигает 50, а $E_{\text{макс}} = 400$ В/см.

Материалы с резко выраженными нелинейными свойствами применяются для изготовления нелинейных конденсаторов — в а р и к о н д о в.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

Основой керамической технологии является приготовление керамического материала — массы в виде однородной смеси тонкодисперсных сырьевых компонентов. Такая смесь может быть получена тремя принципиально различными способами:

- 1) смешением тонкодисперсных сырьевых компонентов;
- 2) одновременным тонким измельчением и смешением сравнительно крупнозернистых компонентов в мельницах периодического действия;
- 3) одновременным тонким измельчением и смешением сравнительно крупнозернистых компонентов в мельницах непрерывного действия.

В радиокерамической промышленности основным способом приготовления керамической массы является совместное тонкое измельчение и смешение сырьевых компонентов в шаровых мельницах периодического действия.

Процесс приготовления керамической массы складывается из двух укрупненных технологических этапов: подготовки сырья и помола массы. Главным элементом обоих этапов является операция измельчения. Помол массы может включать также операцию смешения компонентов.

3-1. ПРИНЦИПЫ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СЫРЬЯ

В процессе приготовления керамических масс измельчению подлежат природные сырьевые материалы, синтезированные химические соединения, а иногда и готовый, полностью спеченный керамический материал, например, для горячего литья под давлением.

Для измельчения применяются дробилки и мельницы различных типов. Так как процесс измельчения весьма энергоемок, то поэтому правильный выбор способа и оборудования для измельчения имеет важное экономическое значение.

Рациональный выбор оборудования и способа измельчения зависит от размера и свойств измельчаемого материала и требуемого гранулометрического состава готового продукта. Отправные положения для разработки оборудования и режима измельчения определяются представлениями о структуре, прочности и деформации твердых тел, принятыми в физико-химической механике.

Согласно обобщенному закону измельчения Ребиндера зависимость между энергией, затраченной на измельчение, и тониной полученного продукта определяется уравнением

$$W = \frac{\sigma_c^2 V}{2E_{\text{Ю}}} + k_1 \Delta S,$$

где σ_c — предел прочности при одностороннем сжатии;

$E_{\text{Ю}}$ — модуль упругости;

V — объем измельчаемого материала;

ΔS — площадь вновь образуемой поверхности;

k_1 — работа образования единичной поверхности;

$k_1 \Delta S$ — энергозатраты на образование новой поверхности.

При крупном дроблении кусков с большим объемом и относительно небольшими величинами существующей и вновь образуемой поверхностей вторым слагаемым можно пренебречь, и формула превращается в выражение закона Кирпичева — Кика:

$$W = \frac{\sigma_c^2 V}{2E_{\text{Ю}}}.$$

При тонком измельчении площадь вновь образуемой поверхности велика, поэтому основные энергозатраты определяются вторым членом уравнения, а первым членом можно пренебречь. В этом случае обобщенное уравнение Ребиндера превращается в уравнение Риттингера:

$$W = k_1 \Delta S.$$

Однако указанные частные случаи все же недостаточно полно характеризуют помол и не могут заменить обобщенное уравнение, которое является руководящим при выборе способа помола.

Во всех случаях расход энергии на упругие деформации диспергирующих агентов и измельчаемого материала имеет большое значение, и снижение его может существенно уменьшить общие энергозатраты.

Наиболее простой путь снижения энергозатрат состоит в уменьшении объема и веса измельчающих агентов. Снижение энергозатрат может быть достигнуто также за счет увеличения модуля упругости материала диспергирующих агентов, снижения действующих в системе напряжений.

По способу приложения усилия различают следующие виды измельчения (рис. 3-1): раздавливание, раскалывание, истирание, удар и комбинированное воздействие.

Наиболее широко используются процессы на основе раздавливания (при дроблении в щековых, валковых и иных дробилках) и удара, сочетаемого с истиранием (шаровые и струйные мельницы). Сочетание раздавливания с истиранием применяется в конусных мельницах и на дробильных бегунах. Ударное измельчение часто осуществляется при помоле в дезинтеграторах и бесколосниковых молотковых мельницах. В вибрационных шаровых мельницах и в мельницах без мелющих тел используется эффект усталости, сочетаемый с многократным ударным воздействием и истиранием.

Применение для измельчения материалов вибрационного оборудования основывается на разработанных П. А. Ребиндером представлениях о механизме диспергирования твердых тел. В любом поли-

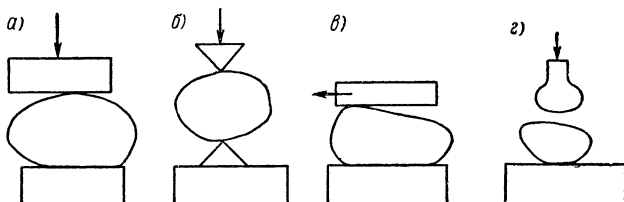


Рис. 3-1. Схема приложения усилий при различных видах механического дробления: а — раздавливание; б — раскалывание; в — истирание; г — удар.

кристаллическом твердом теле имеются дефекты в виде микро- и ультрамикротрещин, внутренних напряжений и др. Под действием внешних сил напряжения возрастают, трещины увеличиваются и образуются новые. Для разрушения твердого тела необходимо развитие трещины через все тело. На образование вновь открываемой поверхности затрачивается часть энергии, сообщаемой системе от внешнего источника. После прекращения действия внешних сил при большой свободной поверхностной энергии системы часть трещин смыкается, что сопровождается переходом поверхностной энергии в тепло. Повышение температуры системы, в свою очередь, создает условия для дальнейшего увеличения поверхностной энергии. Рост свободной поверхностной энергии измельчаемого материала приводит к агрегации тонкодисперсного материала, которая особенно резко проявляется при очень большой дисперсности и повышенной температуре.

Если в образовавшиеся трещины проникло поверхностно-активное вещество (ПАВ), способное адсорбироваться на поверхности минеральной частицы, то создаются условия, препятствующие соединению свободных поверхностей. Сорбированные в трещинах молекулы поверхностно-активных веществ оказывают расклинивающее действие, облегчая диспергирование.

Для измельчения твердых тел используются также явления электрогидравлического эффекта и кави-

та и, обуславливаемые соответственно электрическим разрядом и ультразвуковыми колебаниями в жидкости.

Наилучшие условия для измельчения создаются при вибрационном воздействии на материал. В этом случае даже под действием малой силы происходит постепенное нарастание дефектов структуры, приводящее к измельчению.

Измельчение сырьевых материалов, как правило, проводится в несколько этапов при помощи различного оборудования в зависимости от размеров исходного материала и требуемой степени измельчения.

В табл. 3-1 ориентировочно показано оборудование для осуществления различных видов измельчения.

Операции крупного, среднего и мелкого дробления никогда не совмещаются с операцией смешения.

Таблица 3-1

Применение различного оборудования в зависимости от необходимых размеров частиц измельченного материала

Наименование		Крупное дробление	Среднее дробление	Мелкое дробление	Тонкое измельчение	Сверхтонкое измельчение		
Средний размер частиц измельченного материала	см	10	1	10 ⁻¹	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
	мк	10 ⁵	10 ⁴	10 ³	10 ²	10	1	10 ⁻¹
Типовые машины для измельчения		Щековые дробилки						
		Валковые дробилки						
		Бегуны						
		Молотковые дробилки						
		Электрогидравлические дробилки						
		Ротационные шаровые мельницы						
		Вибрационные шаровые мельницы сухого помола						
		Вибрационные шаровые мельницы мокрого помола						
		Кавитационные мельницы						
		(Вибрационные) струйные мельницы без мелющих тел						

Операции тонкого и сверхтонкого измельчения очень часто совмещаются с операцией смешения при использовании периодического помольного оборудования.

Д и с п е р с н о с т ь (тонина помола) керамических материалов имеет важное значение для процессов приготовления и оформления формовочного полуфабриката, плотности упаковки в нем минеральных частиц, а также для обжига заготовок. В большинстве случаев дисперсность частиц керамической массы находится в пределах от 1 до 75 мк, причем количество частиц с размерами больше 60 мк не превышает 1—2%. Такая тонина достигается мокрым помолом в ротационных шаровых мельницах или сухим помолом в вибрационных шаровых мельницах.

3-2. СПОСОБЫ СМЕШЕНИЯ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ МАССЫ

Смешение тонкодисперсных сырьевых компонентов может производиться мокрым и сухим способами.

Мокрым способом смешение осуществляется в ротационных шаровых мельницах и в пропеллерных мешалках, а сухим способом — в шаровых мельницах, быстроходных бегунковых смесителях и пневматических смесителях-гомогенизаторах.

М о к р ы й с п о с о б целесообразен при приготовлении пластичных материалов с большим количеством минеральных глинистых веществ. Вода при действии на глину диспергирует ее — расщепляет («распускает») в виде отдельных микрочастиц. Этим создаются условия для хорошего смешения с тощими компонентами и адсорбции на их поверхности. Применение ротационных шаровых мельниц для смешения требует больших затрат энергии. Поэтому более рационально применение пропеллерных мешалок, которые используются в производстве электроизоляционных, санитарно-технических и химически стойких керамических материалов для смешения тощих и пластичных компонентов; они применяются также для усреднения отдельных партий материала, получаемых мокрым помолом.

С у х о й с п о с о б смешения и приготовления керамических масс целесообразен при производстве безглинистых керамических материалов. Сухое смешение без измельчения применяется при получении смеси из тонкодисперсных сырьевых материалов, поставляемых химической промышленностью (либо полученных в мельницах непрерывного действия, например вибрационных или струйных).

Для сухого смешения дисперсных порошкообразных материалов разработано быстродействующее смесительное оборудование, позволяющее получить однородную смесь в течение 3—20 мин, т. е. в 3—5 раз быстрее, чем при вибропомоле, и в 20—40 раз быстрее, чем при смешении в ротационных шаровых мельницах.

Наиболее быстроходными и производительными являются два типа с м е с и т е л ь н ы х б е г у н о в (бегунковых смесителей):

с вращающимся подом и эксцентричным встречным движением скребков и вертикально расположенных катков (рис. 3-2) и центробежных с горизонтально вращающимися катками. Оба типа смесителей обеспечивают быстрое и хорошее смешение сухих порошков.

Наиболее совершенна конструкция центробежных смесительных бегунов, разработанная НИИ литейного машиностроения. Катки, под и стенки этих бегунов футерованы износостойкой резиной. Бегуны герметизированы и имеют автоматическое программное управление.

Так как после сухого смешения полученные порошки часто необходимо дополнительно увлажнять, бегунковые смесители снабжаются форсункой для ввода воды.

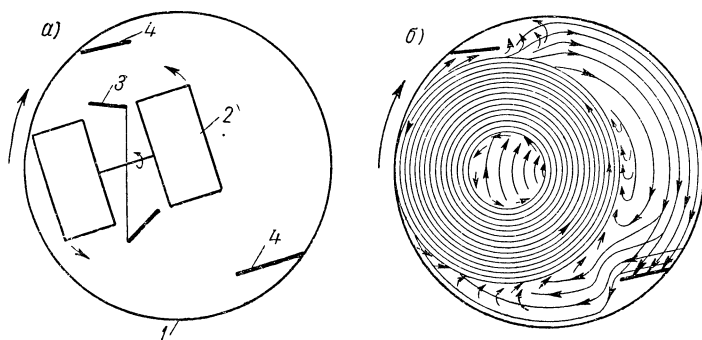


Рис. 3-2. Бегунковый смеситель с вращающимся подом: *а* — схема движения смесителя; *б* — схема перемещения материала.

1 — вращающийся под; 2 — вращающиеся катки; 3 — вращающиеся скребки; 4 — неподвижные скребки.

Смешение без измельчения можно производить также в пневматических смесителях, применяемых для усреднения отдельных партий массы или пресспорошка. Смешение в таких смесителях достигается за счет пропускания через массу воздушных потоков, перемешивающих ее в различных направлениях.

Хорошее и быстрое смешение сухих порошков может быть достигнуто также в вибрационных смесителях с мелющими телами или без них. На практике сухое смешение осуществляется одновременно с измельчением при приготовлении массы в вибрационных мельницах.

Ротационные шаровые мельницы гомогенизируют сухие порошки значительно хуже и медленнее, чем вибрационные мельницы и смесительные бегуны. Однако они часто применяются для усреднения мелких партий массы, приготовленных сухим вибрационным помолом, так как их емкость значительно больше, чем наиболее распространенных типов вибромельниц.

ПОДГОТОВКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

4-1. ПОДГОТОВКА ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

В производстве радиокерамики применяются три вида сырья: тощие каменистые (непластичные) материалы, минеральные пластичные материалы и продукты химической переработки природного сырья.

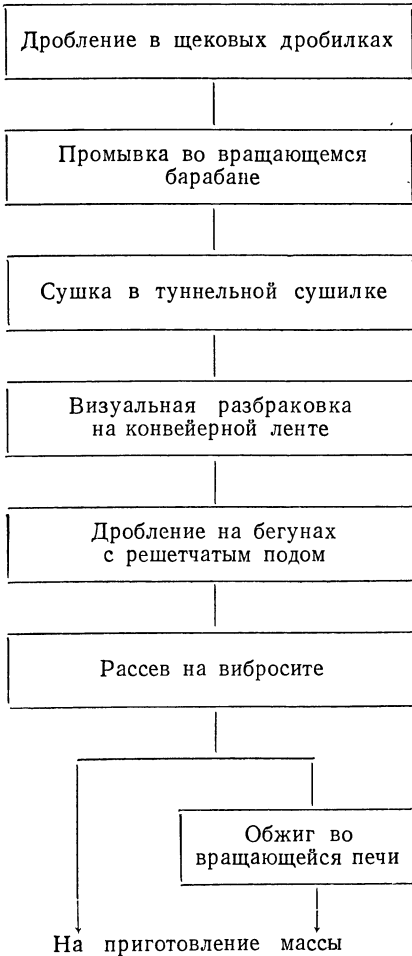


Рис. 4-1. Технологическая схема приготовления талька.

Каменистые материалы — тальк, кварц, полевой и плагиоклазовый шпаты, магнезит, мрамор, кальцит, пегматит, волластонит и др. — измельчаются на дробильном оборудовании в один или несколько приемов и обогащаются. Обычно первичная сортировка сырья и его грубое (крупное) и среднее дробление производятся непосредственно на карьерах. Радиокерамическими заводами осуществляется только мелкое дробление, обогащение и сухой помол. Однако на некоторых заводах имеются собственные технологические линии подготовки каменистых материалов (рис. 4-1).

Основным оборудованием для грубого (крупного) дробления каменистых материалов служат щековые дробилки, а для среднего и мелкого дробления — бегуны, валковые и конусные дробилки.

Основным видом дробильного оборудования для подготовки сырья при изготовлении фарфора и установочных электротехнических материалов являются бегуны с гранитными и катками. Намол некоторого количества гранита не вреден, так как состав продук-

тов намол близок к составу основных компонентов этих материалов. В радиокерамических материалах присутствие продуктов измельчения гранита вызывает ухудшение электрических характеристик

и поэтому недопустимо. Кроме того, бегуны с гранитными катками громоздки, малопроизводительны и неэкономичны.

В настоящее время среднее и мелкое дробление каменистых сырьевых материалов и синтезированных химических соединений производится на оборудовании с рабочими органами из нержавеющей легированной стали. Намол незначительного количества железа (или его окислов) не оказывает вредного действия на электрические свойства большинства радиокерамических материалов.

Там, где недопустимо наличие даже незначительного количества окислов железа, например в материалах для изготовления оснований непроволочных сопротивлений, рабочие органы дробильного оборудования необходимо выполнять из особо износостойкой марганцовистой стали и производить электромагнитную сепарацию продуктов помола.

Минеральные пластичные материалы — глины, каолины и бентониты — подсушиваются, обогащаются и измельчаются. Наиболее эффективны для подготовки этих материалов молотковые мельницы, работающие в цикле с подогревателями воздуха и воздушными сепараторами.

4.2. ПОДГОТОВКА ОКИСЛОВ И СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОКИСЛОВ

Многие радиокерамические материалы готовятся на основе окислов и соединений, являющихся продуктами химической переработки природного сырья. Из окислов наибольшее значение имеют: окись алюминия (Al_2O_3), двуокись титана (TiO_2), двуокись циркония (ZrO_2) и др., а из их соединений — карбонаты кальция, магния, бария и стронция, фториды кальция и бария и др.

Подготовка окислов титана и алюминия состоит в обжиге, во время которого они переходят в наиболее стабильные модификации: α -корунд и рутил (подробнее см. гл. 2).

Из синтезируемых химических соединений наибольшее применение имеют титанаты кальция и бария, цирконаты и станнаты кальция, цельзиан и форстерит. Эти соединения получают в результате реакций высокотемпературного синтеза из химически обработанного сырья: окислов и солей. В некоторых случаях сырьевыми компонентами для синтеза служат также сравнительно чистые или обогащенные природные материалы, например тальк, каолин, мел или мрамор. Для наиболее полного протекания реакции синтеза в твердой фазе необходимо, чтобы исходные компоненты находились в высокодисперсном состоянии; их частицы должны быть равномерно распределены в шахте и по возможности сближены. С этой целью сырье предварительно тонко измельчают сухим способом в вибромельницах, а шихту после смешения подвергают уплотнению благодаря чему синтез протекает более полно и при значительно меньших температурах.

Таблица 4-1

**Оборудование для приготовления шихты синтезируемых материалов
и параметры режима синтеза**

Синтезируемые соединения	Назначение синтезируемого соединения	Исходные компоненты	Оборудование для смешения	Параметры режима обжига		
				скорость подъема температуры, град/час	температура выдержки, °C	время выдержки, час
Титанат кальция	Для пресс-порошков	Мел химический, осажденный; двуокись титана	Быстроходные смесительные бегуны (с увлажнением)	100—150	1100 1300	4 2
	Для горячего литья, литья в гипсовые формы и пластического формования (протяжки)	То же	То же	100—150	1100 1360	4 3
Цирконат кальция	Для пресс-порошков и пластического формования (протяжки)	Мел химический, осажденный; двуокись циркония (молотая в вибромельнице)	То же	100—150	1050 1260	4 2
Титанат бария	Для пресс-порошков	Углекислый барий; двуокись титана	То же	150—200	1100 1240	3 2
	Для горячего литья, литья в гипсовые формы и протяжки	То же	То же	100—150	1100 1280	4 3
Стронций-висмутовый титанат	Для всех назначений	Углекислый стронций; окись висмута, двуокись титана	Шаровая мельница	до 900°C — 100; свыше 100°C — 50	1150	3

Синтезируемые соединения	Назначение синтезируемого соединения	Исходные компоненты	Оборудование для смешения	Параметры режима обжига		
				скорость подъема температуры, град/час	температура выдержки, °C	время выдержки, час
Станнат кальция	Для пластического формовочного полуфабриката	Оксид олова; мел химический, осажденный	Шаровая мельница	100	1100 1400	3 2
Алюмо-бариевый силикат (цельзиан)	Для всех назначений	Углекислый барий; каолин	Быстроходные смесительные бегуны (с увлажнением)	150	1280	3
Алюмо-кальциевый силикат (анортит)	Для пластического формовочного полуфабриката	Мел химический, осажденный; каолин	То же	150	1320	3

В случае применения исходных тонкодисперсных сырьевых компонентов шихту для синтеза лучше всего готовить на быстроходных смесительных бегунах с вращающимся подом и вращающимися в противоположную сторону вертикальными катками, а также с горизонтальными катками. В таких смесителях очень быстро достигается равномерное смешение сухих тонкодисперсных компонентов. Смесь увлажняется непосредственно на бегунах, после чего она уплотняется под действием веса катков.

В радиокерамической промышленности на быстроходных смесительных бегунах готовится шихта для синтеза титанатов кальция, стронция и бария, цирконата и цельзиана.

При приготовлении шихты из сравнительно крупнозернистых материалов с добавкой небольшого количества минерализаторов смешение производят в шаровых мельницах с последующим дополнительным уплотнением шихты. Таким способом готовится шихта для синтеза станната кальция и форстерита.

Для синтеза шихта обжигается в камерных туннельных печах при температуре, обеспечивающей оптимальное протекание реакции (табл. 4-1). Во время обжига происходит разложение карбонатов. Окислы в момент своего образования обладают повышенной химической активностью и легко вступают в реакцию в твердой фазе, давая соответствующие соединения. Синтезированные материалы, предназначенные для горячего и холодного литья и пластического

формования, должны содержать не более 1,0% свободных окислов щелочноземельных металлов. Спеси, используемые для приготовления

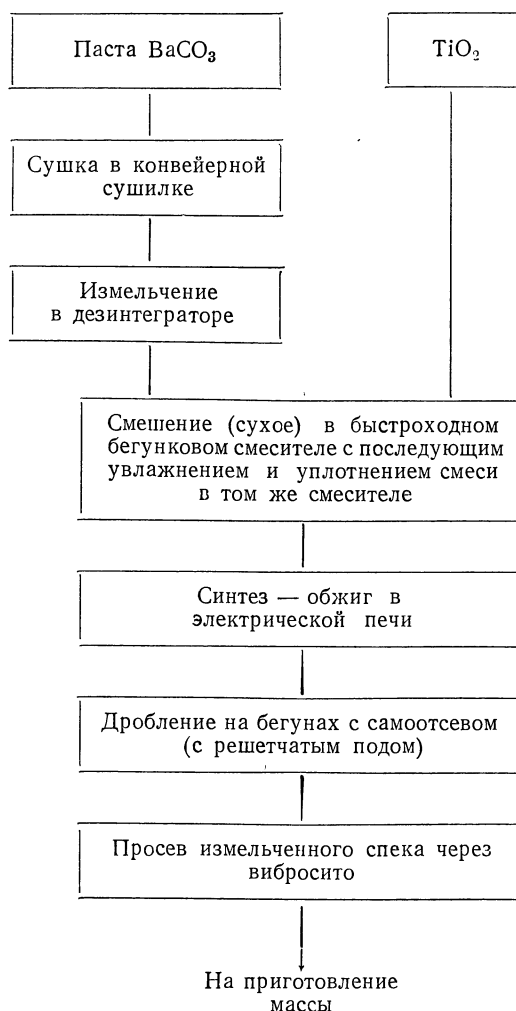


Рис. 4-2. Технологическая схема приготовления гранулированной шихты титаната бария.

рез вибросито и подвергаются магнитной сепарации. При мягких спеках необходимости в магнитной сепарации нет.

На рис. 4-2 приведена технологическая схема приготовления титаната бария, являющегося основным компонентом большинства сегнетокерамических и пьезокерамических материалов. Так как углекислый барий обычно поставляется в виде пасты, его перед смешением высушивают и измельчают в дезинтеграторах.

Для наиболее полного протекания синтеза во время обжига производится выдержка при температуре наилучшего прохождения реакции (часто в момент разложения солей, когда выделяющийся окисел наиболее реакционно-способен). В конце обжига также производится выдержка для стабилизации физико-химических свойств получаемых соединений (табл. 4-1).

Синтезированные материалы измельчаются. Мягкие, рыхлые спеси, предназначенные для изготовления пресспорошков и пластичного формовочного полуфабриката, измельчаются на бегунах с решетчатым стальным подом и стальными катками. Твердые спеси для приготовления литьевого полуфабриката сперва измельчаются в щековой дробилке, а затем в валковой дробилке. Измельченные материалы пропускаются че-

ГЛАВА ПЯТАЯ

ПОМОЛ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

5-1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ МАСС В РОТАЦИОННЫХ ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦАХ

Ранее приготовление радиокерамических масс производилось главным образом посредством мокрого помола во вращающихся шаровых мельницах, называвшихся обычно шаровыми мельницами. В связи с появлением и внедрением вибрационных шаровых мельниц вращающиеся шаровые мельницы более правильно называть р о т а ц и о н н ы м и ш а р о в ы м и м е л ь н и ц а м и.

Ротационные шаровые мельницы подразделяются на мельницы непрерывного и периодического действия. В производстве тонкой керамики мельницы непрерывного действия применяются редко. Основное применение здесь имеют мельницы периодического действия.

Ротационная шаровая мельница периодического действия состоит из клепаного или сварного барабана, футерованного изнутри кирпичом из кремния либо износостойкой керамики (ультрафарфора, уралита) или из того же материала, помол которого производится в данной мельнице. Целесообразно вместо керамической футеровки гуммировать мельницу (покрывать износостойкой резиной), что уменьшает вес и увеличивает полезный объем барабана. Привод мельниц осуществляется от индивидуального двигателя.

Работа шаровой мельницы сухого помола основана на дробящем действии падающих шаров, а также на истирании зерен материала между мелющими телами. Мелющее действие шаровой загрузки зависит от скорости вращения мельницы. При медленном вращении шары и измельчаемый материал поднимаются по стенке барабана до угла естественного скоса, а затем падают вниз. Зерна, расположенные между шарами, при движении последних перетираются и разбиваются. При более быстром вращении поднимающиеся шары под действием центробежной силы прижимаются к стенке мельницы, вследствие чего увеличивается угол скоса. Шары на периферии мельницы поднимаются и при падении дробят материал. При еще большем числе оборотов шары плотно прижимаются к стенке барабана и перестают участвовать в помоле.

При измельчении крупных зерен материала выгоден сухой помол, когда в мельнице преобладает эффект удара.

Рекомендуемое число оборотов мельницы сухого помола рассчитывается по эмпирической формуле

$$n = \frac{32}{\sqrt{D}},$$

где D — внутренний диаметр мельницы.

С возрастанием тонины помола дробящий эффект становится все менее действенным, так как образующийся тонкий порошок защищает крупные частицы от удара.

Сухой помол может быть интенсифицирован введением гидрофобизирующих поверхностно-активных веществ: органических кислот с углеводной цепочкой от 6 до 18 атомов, окисленных нефтепродуктов, фосфатидов и т. д. Однако, несмотря на это, посредством сухого помола в ротационных шаровых мельницах не удается достигнуть высокой дисперсности. Гораздо более высокая дисперсность может быть обеспечена при длительном мокром помоле. При таком помоле вода ослабляет удар шаров, вследствие чего преобладает эффект истирания частиц массы между шарами. Как показали Б. В. Дерягин и П. А. Ребиндер, при помоле в воде истирающее действие шаров

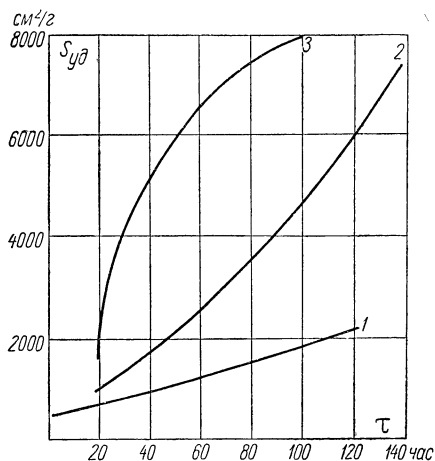


Рис. 5-1. Зависимость удельной поверхности от времени мокрого помола глинозема, обожженного при 1550°C (содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 99—100%), корундовыми шарами диаметром 22 мм (1), корундовыми стержнями длиной 40 мм и диаметром 13 мм (2), стальными шарами диаметром 8,5 мм (3).

значительно больше, чем при сухом помоле, благодаря расклинивающему действию воды, попадающей в микротрещины керамических частиц.

Истирание ускоряется при уменьшении размера шаров, благодаря чему при том же весе загрузки поверхность трения возрастает пропорционально кубу уменьшения диаметра шаров. Если для дробления под действием удара необходимо применение более тяжелых шаров, то для истирания не требуется большая масса мелющих тел, а нужна их большая поверхность. Так как истирание возрастает с ростом поверхности трения, целесообразно вместо шаров применять цилиндрические мелющие тела (с заваленными краями), изготавливаемые из протянутых стержней. При

помоле такими телами соприкосновение их и истирание массы между ними происходят по линии, а не в точке, как при помоле шарами.

Поэтому применение цилиндрических тел вместо шаров резко увеличивает интенсивность мокрого помола и позволяет получить более тонкодисперсную массу (рис. 5-1).

Помол может быть ускорен также при применении стальных мелющих тел. Однако мокрый помол ими сопряжен со столь большим намолом железа, что он практически непригоден для большинства тонкокерамических материалов и допустим только в том случае, когда возможно химическое удаление продуктов намола соляной кислотой.

Расклинивающее, а следовательно, диспергирующее действие жидкой среды при помоле может быть увеличено добавкой поверх-

ностно-активных веществ, повышающих интенсивность помола в 1,5—2 раза. Наибольшее распространение получили добавки лигносульфонатов натрия и кальция, вводимые в количестве около 1% в виде сульфитного щелока и сульфитно-спиртовой барды. Применение мокрого помола при грубом измельчении невыгодно, так как значительное уменьшение дробящего действия не компенсируется увеличением истираемости вследствие незначительной суммарной поверхности трения крупнозернистого порошка.

При мокром помоле с увеличением его длительности непрерывно возрастает число частиц и их суммарная поверхность (в то

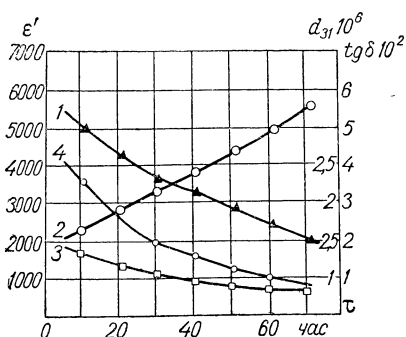


Рис. 5-2. Зависимость ϵ' (1) и $\operatorname{tg} \delta$ (2) сегнетокерамического материала на основе титаната бария, ϵ' (3) и пьезомодуля d_{31} (4) пьезокерамического материала на основе титаната бария от длительности мокрого помола ультрафарфоровыми шарами.

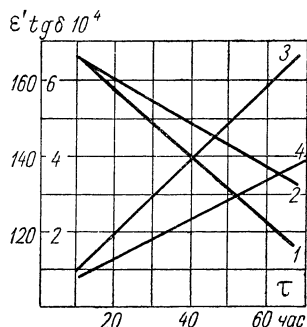


Рис. 5-3. Зависимость ϵ' (1 и 2) и $\operatorname{tg} \delta$ (3 и 4) материала на основе CaTiO_3 от длительности мокрого помола в ротационной шаровой мельнице кремневой галькой (1 и 3) и ультрафарфоровыми шарами (2 и 4).

время как при сухом помоле увеличение происходит только до определенного предела, а затем начинает уменьшаться).

С ростом тонины интенсивность помола уменьшается и сильно возрастает намол футеровки и мелющих тел (рис. 5-2). Такой намол особенно вреден для кристаллических материалов, не содержащих стекловидной фазы, где наличие даже незначительного количества примесей приводит к резкому ухудшению электрических характеристик (рис. 5-3).

Для предохранения массы от загрязнения во время помола барабаны шаровых мельниц футеруются плитами из износостойких горных пород или синтетических износостойких материалов, а в качестве мелющих тел используются природная кремневая галька или шары из глиноземистых материалов. Однако и в этом случае при помоле конденсаторных и сегнетокерамических масс наблюдается намол футеровки и мелющих тел и ухудшение электрических характеристик материала.

Для предотвращения намала посторонних примесей было предложено выполнять футеровку и мелющие тела из того материала,

который готовится в данной мельнице. Однако для большинства радиокерамических материалов и это не дало хороших результатов из-за малой стойкости и быстрой истираемости футеровки и тел из этих материалов.

Ряд однокомпонентных материалов на основе чистых окислов, например Al_2O_3 , готовится путем мокрого помола стальными шарами в стальных нефутерованных ротационных шаровых мельницах с последующим удалением намолотого железа обработкой соляной кислотой. Этот способ неприменим при изготовлении масс на основе предварительно синтезированных кристаллических соединений типа титанатов, цирконатов, станнатов и других вследствие их частичного разложения кислотой.

Приготовление таких материалов в ротационных шаровых мельницах даже при применении специальных твердых износостойких футеровок и шаров приводит к нестабильности электрических характеристик из-за непостоянства намола, которое вызывается колебанием твердости синтезированных материалов.

Другим недостатком помола в ротационных шаровых мельницах является неэкономичность и длительность этого процесса. Ротационные шаровые мельницы обладают низкой производительностью при большом расходе энергии. Длительность мокрого помола очень велика — обычно от 24 до 48 *час*, доходя при изготовлении тонкодисперсных материалов до 100 *час*. Мокрый помол сопряжен с рядом дополнительных операций. Он особенно невыгоден для приготовления материалов, оформляемых с применением органических связок и пластификаторов. В этом случае технологический цикл становится очень сложным и длительным. Он включает операции частичного и полного обезвоживания массы, связанные с большим расходом энергии на сушку, дополнительного измельчения высушенной массы и смешения с пластификатором.

5-2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС В ВИБРАЦИОННЫХ ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦАХ

Общие замечания

Приготовление керамических материалов вибрационным способом может производиться в мельницах с мелющими телами (вибрационные шаровые мельницы) и в мельницах без них (вихревые, или струйные мельницы — рис. 5-4), в которых эффект измельчения достигается за счет столкновения частиц материала, движущихся навстречу друг другу со сверхзвуковой скоростью в потоке воздуха или газа. Благодаря большой скорости движения частиц за короткое время пребывания в рабочей камере происходит огромное число столкновений между ними, чем достигается их тонкое измельчение. Вследствие отсутствия непрерывно действующих питателей с постоянной скоростью подачи материалов струйные мельницы непригодны для пригото-

ления многокомпонентных материалов и используются только для помола сырья. Однако в дальнейшем они могут получить применение и для приготовления многокомпонентных масс, так как вихревое перемешивание обеспечивает идеальную однородность смешиваемых компонентов.

В настоящее время основным оборудованием для приготовления керамических материалов сухим способом являются в и б р а ц и о н н ы е м е л ь н и ц ы.

Внедрение вибрационного помола (вибропомола) внесло существенные изменения во всю технологическую схему изготовления кера-

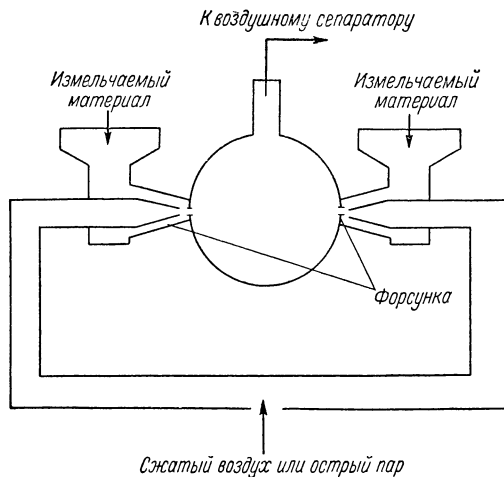


Рис. 5-4. Принципиальная схема струйной (вихревой) мельницы.

мических материалов, формовочного полуфабриката и изделий. Сократилась длительность цикла производства. Увеличились дисперсность массы и возможности для применения органических связок, пластификаторов и поверхностно-активных веществ. При вибрационном помоле основную роль играет усталостный режим измельчения, а не истирание, как при помоле в ротационных мельницах. Поэтому загрязнение получаемого продукта от помола мелких тел и футеровки значительно меньше, чем при мокром помоле в ротационных мельницах. Благодаря этому улучшаются электрические и физические характеристики готовых изделий. Кроме того, в результате достижения более высокой дисперсности и стабильного гранулометрического состава материала повышается качество формовочного полуфабриката, его плотность и изотропность. Эти же факторы обуславливают понижение температуры обжига и огневой усадки.

Широкое применение вибрационного помола создало возможность массового производства изделий из предварительно синте-

зируемых материалов. Быстрота диспергирования и степень дисперсности получаемого материала при вибропомоле существенно превышают скорость измельчения и дисперсность масс как после сухого, так и после мокрого помола в ротационных мельницах.

В табл. 5-1 приведены данные о гранулометрическом составе двух партий материала на основе титаната бария, одна из которых получена вибропомолом в течение 1 часа, а другая в ротационной мельнице: сперва сухим помолом в течение 6 час, а затем мокрым — в течение 24 час.

Таблица 5-1

Зависимость гранулометрического состава массы от вида помольного оборудования

Размер зерен фракции, мк	Содержание каждой фракции в процентах при помоле:	
	в вибрационной шаровой мельнице	в ротационной мельнице
20—40	—	11,4
10—20	13,6	32,1
5—10	26,0	42,1
≤ 5	20,4	14,4

Вибрационные шаровые мельницы

Вибрационный помол производится в вибрационных шаровых мельницах с эксцентриковым или дебалансным вибратором.

Эксцентриковая вибромельница (рис. 5-5) состоит из сварного основания 1, корпуса 2 с крышкой 9, стойки подшипников 3, вала 4, эксцентриковых втулок 5, маховиков 6 и электродвигателя 7. Горизонтальный вал вращается в сферических подшипниках 8, находящихся в стойках 3, закрепленных на основании 1. Один конец вала соединен муфтой с валом электродвигателя. Внутри корпуса мельницы проходит втулка 10, насаженная с большим зазором на вал 4.

На выступающих из корпуса концах втулки насажены сферические двухрядные подшипники 11, на которые надеты эксцентриковые втулки 5 с маховиками 6, имеющие с одних торцов эксцентрично расположенные посадочные отверстия с диаметром, равным диаметру втулок 5, а с других торцов — отверстия для посадки на вал 4.

Амплитуда колебаний эксцентриковой вибромельницы регулируется изменением суммарного эксцентриситета втулок 5 и маховиков 6 относительно вала 4. Требуемая амплитуда колебаний задается поворотом маховиков относительно втулок по шкале, нанесенной на втулках.

Для балансировки вращающихся деталей на маховиках имеются сменные грузы 13. С целью уравнивания действия вибри-

рующей массы на вал подбираются грузы соответствующего веса и место их крепления на маховиках с противоположной стороны по отношению к центру тяжести мельницы с загрузкой. Корпус мельницы при работе удерживается четырьмя пружинами 12, снимаемыми при разгрузке.

Мельницы емкостью 5 л не охлаждаются. Мельницы с камерой емкостью 17 л охлаждаются водой, пропускаемой через рубашку на корпусе.

Эксцентриковые вибромельницы устанавливаются на бетонных фундаментах и должны быть отбалансированы соответственно загрузке и амплитуде колебаний. При работе необходимо следить за постоянством веса загрузки (измельчаемый материал и мелющие тела). В случае изменения веса загрузки, например при переходе от металлических тел к керамическим или наоборот, мельница обязательно должна балансироваться заново.

В дебалансных мельницах емкостью 10, 200, 400 л и более (рис. 5-6) колебания вызываются инерционным вибратором 1, расположенным на валу

мельницы внутри или вне помольной камеры. Вибратор представляет собой дебаланс, выполненный в виде неуравновешенного вала, вращающегося в сферических роликовых подшипниках.

При вращении дебаланса возникает центробежная сила, пропорциональная статическому моменту неуравновешенных масс. Центробежная сила вибратора вызывает колебательное движение корпуса мельницы с частотой, равной числу оборотов вала вибратора.

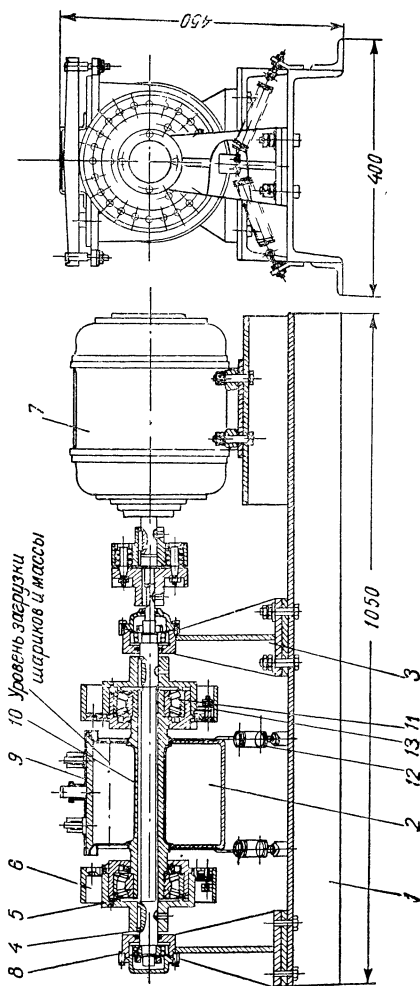


Рис. 5-5. Схема эксцентриковой вибромельницы.

1 — сварное основание; 2 — корпус; 3 — стойка подшипников; 4 — вал; 5 — эксцентриковые втулки; 6 — маховики; 7 — электродегидратор; 8 — сферические подшипники; 9 — крышка вибромельницы; 10 — втулка.

Цилиндрический корпус мельницы 2 установлен на упругой пружинной опоре 3 и имеет люки для загрузки и выгрузки материала 4. В изображенной на рис. 5-6 мельнице емкостью 10 л имеется один люк. Выгрузка измельченного материала (готовой массы) производится при опрокидывании корпуса мельницы. Вибромельницы большей емкости имеют для выгрузки второй люк снизу.

При вращении вала вибратора корпус 2 перемещается в плоскости, перпендикулярной оси вибратора, по замкнутой эллипсоидальной траектории. Движение колеблющегося корпуса возможно

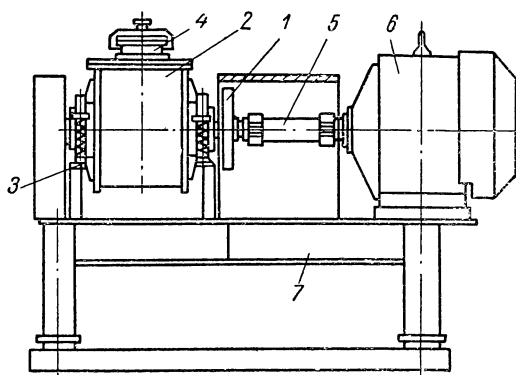


Рис. 5-6. Схема дебалансной вибромельницы емкостью 10 л.

1 — вибратор; 2 — корпус; 3 — пружины; 4 — загрузочный люк; 5 — гибкий шланг; 6 — электродвигатель; 7 — рама.

благодаря упругой связи его с рамой 7. Спиральные пружины 3, на которых установлен корпус, препятствуют передаче его колебаний основанию, что позволяет отказаться от возведения фундаментов, необходимых для эксцентриковых мельниц.

Десятилитровые дебалансные мельницы оборудованы водяным охлаждением, выполняемым в виде водяной рубашки на вибраторе и корпусе мельницы. Мельницы емкостью 200 л и больше вместо водяной рубашки на корпусе имеют для охлаждения специальное устройство в виде рамки с отверстиями, из которых струйками вытекает вода, омывающая корпус и стекающая в корыто.

При малой частоте колебаний шары и масса колеблются только около средних положений. С возрастанием частоты характер движения загрузки меняется. При некоторой критической частоте возникают новые виды движений. Так, под действием импульсов, сообщаемых стенками корпуса и вибратором, мелющие тела и зерна измельчаемого материала подбрасываются, сталкиваются и отталкиваются, вращаясь вокруг своей оси и скользя вдоль стенок корпуса. Многообразие движения загрузки обеспечивает быстрое и равномерное смещение керамического материала. Частота удар-

ного воздействия мелющих тел на измельчаемый материал определяет усталостный режим его разрушения. При периодически возникающих в частицах материала напряжениях происходит увеличение числа дефектов, ведущих к образованию новых поверхностей и диспергированию частиц.

По мере измельчения материала число дефектных мест в частице уменьшается, вследствие чего процесс диспергирования замедляется. С повышением частоты промежутки между воздействиями сокращаются, и поэтому уменьшается возможность смыкания микротрещин, возрастает число дефектов структуры и ускоряется образование новых поверхностей, т. е. повышается интенсивность измельчения.

Увеличение интенсивности диспергирования может быть достигнуто введением активной среды и поверхностно-активных веществ, которые препятствуют действию молекулярных сил в дефектах структуры и понижают твердость поверхности.

Для уменьшения намола материала шаров вводимая среда не должна быть активной по отношению к мелющим телам. Важное значение имеет применение износостойкой футеровки и твердых, стойких к истиранию мелющих тел. Обычно для этой цели используются стальные закаленные шарики от шарикоподшипников. Корпус мельницы футеруется износостойкой легированной сталью или резиной. Резиновая футеровка уменьшает также шум при работе. Незначительный на몰 резины при обжиге выгорает, не оказывая существенного влияния на свойства готового материала. Намол от стальных шариков при помоле мягких или упругих материалов с начальным размером частиц меньше 1 мм не превышает обычно 0,1—0,2%.

Отсутствие намола примесей, особенно окислов кремния, вредно действующих на титанатсодержащую керамику, благоприятно отражается на свойствах изделий из этих материалов. Это видно из данных табл. 5-2, где представлены электрические характеристики нескольких специальных керамических материалов, приготавливаемых на основе синтезируемых кристаллических фаз, в зависимости от способа подготовки шихты синтезируемого материала и способа приготовления массы.

В установочных керамических материалах на основе талька и глинозема электрические характеристики меньше зависят от способа помола, однако и здесь вибропомол, особенно с добавкой поверхностно-активных веществ, способствует получению высококачественных изделий с плотным черепком.

Основные факторы вибропомола

Основными показателями процесса вибрационного помола являются частота и амплитуда колебаний, форма, размеры и материал мелющих тел, степень заполнения мельницы и соотношение между шарами и измельчаемым материалом.

Таблица 5-2
Влияние способов подготовки шихты и приготовления керамической массы на электрические характеристики обожженного материала

Основная кристаллическая фаза материала	Оборудование и время помола		Способ смешения и помола		Характеристика	
	приготовление шихты синтезируемого материала	приготовление керамической массы	смешение	помол	ε	tg δ
CaTiO ₃	Ротационная шаровая мельница — 12 час	Ротационная шаровая мельница — 24 час	Сухое	Мокрый	117	13 · 10 ⁻⁴
	» » »	Вибрационная » » 1 »	»	Сухой	150	5 · 10 ⁻⁴
	» » »	Ротационная » » 24 »	Мокрое	Мокрый	120	10 · 10 ⁻⁴
	» » »	Вибрационная » » 1 »	»	Сухой	146	6 · 10 ⁻⁴
	Смесительные бегуны — 0,3 час	Ротационная » » 24 »	Сухое	Мокрый	135	12 · 10 ⁻⁴
	» » » 0,3 »	Вибрационная » » 1 »	»	Сухой	165	2 · 10 ⁻⁴
BaTiO ₃	Ротационная шаровая мельница — 12 час	Ротационная шаровая мельница — 24 час	Мокрое	Мокрый	2620	2,3 · 10 ⁻²
	» » »	Вибрационная » » 1 »	»	Сухой	2980	1,9 · 10 ⁻²
	Вибрационная шаровая мельница — 1 »	Ротационная » » 24 »	Сухое	Мокрый	3200	2,1 · 10 ⁻²
	» » » — 1 »	Вибрационная » » 1 »	»	Сухой	3960	1,2 · 10 ⁻²
	Смесительные бегуны — 0,3 час	Ротационная » » 24 »	»	Мокрый	2800	2,2 · 10 ⁻²
	» » »	Вибрационная » » 1 »	»	Сухой	4050	1,2 · 10 ⁻²
	Ротационная шаровая мельница — 12 час	Ротационная » » 24 »	Мокрое	Мокрый	1300	3,3 · 10 ⁻²
	» » »	Вибрационная » » 1 »	»	Сухой	1400	3 · 10 ⁻²
	Смесительные бегуны	» » » 1 »	Сухое	»	1670	2 · 10 ⁻²
						1,2—1,4
						1,3—1,5
						1,8—1,9

Режим работы характеризуется количеством и порядком введения поверхностно-активных веществ, физико-химическими свойствами измельчаемого материала, его исходным гранулометрическим составом и требуемой тониной помола.

Интенсивность вибрационного воздействия на измельчаемый материал определяется в первую очередь частотой и амплитудой колебаний вибромельницы. Они определяют также потребляемую при работе мощность.

Кинетика помола зависит как от частоты, так и от амплитуды колебаний вибромельницы (рис. 5-7 и 5-8). Для осуществления вибрационного помола необходимы некоторые минимальные значения амплитуды и частоты вибраций.

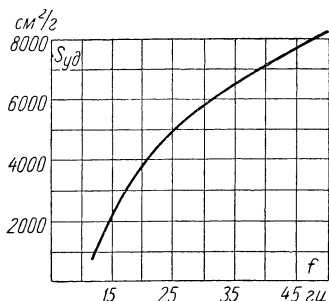


Рис. 5-7. Зависимость удельной поверхности титаната кальция от частоты колебаний вибромельницы.

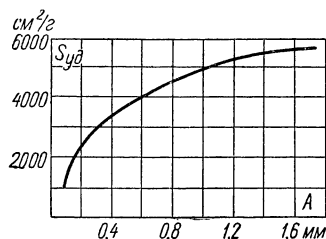


Рис. 5-8. Зависимость удельной поверхности титаната кальция от амплитуды колебаний вибромельницы.

Величина ускорения мельницы недостаточно характеризует вибрационный помол. Так, при одном и том же ускорении при больших частотах и меньших амплитудах интенсивность помола выше, чем при больших амплитудах и меньших частотах. Это может быть объяснено тем, что увеличение амплитуды позволяет повысить только ударный импульс, сообщаемый мелющими телами, а для измельчения частиц достаточно определенного значения импульса, причем дальнейшее возрастание его влияет мало. Повышение частоты колебаний увеличивает и импульс, сообщаемый мелющим телом, и частоту их воздействия. Так как при этом уменьшаются промежутки между отдельными воздействиями, то уменьшается и возможность «самозалечивания» дефектов. Поэтому повышенная частота особенно важна на последних стадиях тонкого диспергирования. Минимально возможная амплитуда колебаний, необходимая для измельчения, зависит от размера исходных частиц. Наибольшая амплитуда требуется в начале помола, ибо для грубого дробления относительно крупных частиц нужна большая величина импульса.

С ростом частоты вибрации увеличение дисперсности материала происходит быстрее и продолжается в течение большего времени,

чем при меньшей частоте. При частоте 25 гц уже через 1,5—2,5 часа помола рост удельной поверхности прекращается из-за комкования массы. При частоте 50 гц комкование, даже при отсутствии поверхностно-активных веществ, начинается только после 3—4 час помола при удельной поверхности в 1,5—2 раза большей, чем при частоте 25 гц (рис. 5-9). Из рисунка видно, что измельчение при частоте

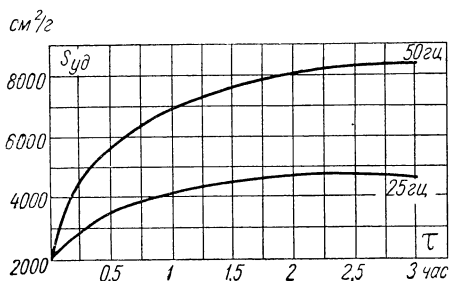


Рис. 5-9. Зависимость удельной поверхности титаната кальция от времени помола при частотах 25 и 50 гц и амплитуде колебания 1,5 мм.

50 гц идет значительно более интенсивно и более полно, чем при частоте 25 гц.

В производстве величины частоты и амплитуды определяются конструкцией вибромельницы и используемым электродвигателем.

Дебалансные мельницы емкостью от 10 до 400 л имеют частоту 25 и 50 гц. Величина амплитуды колебаний рабочей камеры при одинаковом дебалансе зависит от веса загрузки. Она выбирается в

зависимости от размера и прочности измельчаемых материалов и частоты вибромельницы. Мельницы с частотой 25 гц работают при амплитуде до 3—4 мм, а с частотой 50 гц — при 1,5—2 (реже до 3) мм.

Эксцентриковые мельницы емкостью 5 и 17 л работают с частотой 25 гц. Амплитуда вибрации их может регулироваться в пределах от нуля до 4 мм.

Мелющие тела

Помол в вибрационных мельницах производится при помощи шаров или роликов длиной от одного до полутора диаметров, изготовленных из износостойких материалов.

Размер шаров и материал, из которого они изготавливаются, определяются размером частиц сырьевых компонентов и их физико-химическими свойствами.

При измельчении крупнозернистых и хрупких материалов основную роль играет ударный импульс, производящий дробящее действие. Поэтому в таком случае желательно применение крупных тяжелых мелющих тел, изготовленных из материалов с большим удельным весом.

Для тонкого измельчения, определяющегося в основном усталостным эффектом, зависящим от частоты и количества ударов шаров о материал, применяются более мелкие шары, так как количество шаров обратно пропорционально кубу их диаметров. При этом удельный вес шаров не является столь существенным, как при грубом помоле.

Таким образом, на разных стадиях помола следует применять шары различных размеров. Для выполнения этого условия обычно используют смесь шаров разного диаметра. В тех случаях, когда требуется очень тонкий помол, применяется более мелкий исходный материал (размером частиц меньше 0,3—0,5 мм) и помол производится только мелкими шарами диаметром 5—8 мм.

Большое значение для интенсивности и качества помола имеет соотношение между шарами и измельчаемым материалом, а также степень заполнения мельницы шарами и материалом.

Вибрационная мельница наиболее производительно работает тогда, когда весь ее объем находится в сфере действия шаров. Учитывая подвижность шаров, засыпной объем, занимаемый загрузкой (шарами и массой), должен при сухом помоле составлять около 0,8—0,9 общего объема мелющей камеры, при том условии, что измельчаемый материал занимает промежутки между шарами. При мокром вибропомоле объем мелющих тел должен достигать около 0,7 объема камеры мельницы.

Соотношение между объемом мелющих тел и объемом измельчаемого материала, по рекомендации М. Л. Моргулиса, должно быть равно 2,5 : 1. Однако при предварительно измельченном материале с размером частиц меньше 0,6—1 мм, согласно Д. Г. Дыкман, быстрое измельчение достигается уже при одинаковых объемах мелющих тел и измельчаемого материала. При этом количество измельченного за один помол материала возрастает примерно вдвое, а время помола увеличивается незначительно.

Принимая равными объем мелющих тел V_1 и объем измельчаемого материала V_2 , зная удельный вес материала мелющих тел γ_1 и насыпной (объемный) вес измельчаемого материала γ_2 , можно приближенно подсчитать весовое соотношение между шарами и материалом. При коэффициенте заполнения мельницы, равном 0,8,

$$V_1 = V_2 = \frac{0,8V_0}{2},$$

где V_0 — объем камеры мельницы.

Отсюда

$$P_1 = 0,4 \gamma_1 V_0,$$

а

$$P_2 = 0,4 \gamma_2 V_2.$$

При помоле нехрупких, склонных к комкованию материалов V_1 принимают равным

$$V_1 = (0,45 \div 0,55) V_0,$$

а

$$V_2 = (0,25 \div 0,35) V_0.$$

Практически при помоле различных радиокерамических материалов стальными шарами рекомендуется придерживаться данных, указанных в табл. 5-3. Эти данные относятся к помолу материалов,

Таблица 5-3

**Рекомендуемые параметры режима вибрационного помола
в 200-литровой дебалансной вибромельнице с частотой
25 гц при помоле стальными шарами**

Материал (масса)	Назначение массы	Загрузка, кг		Весовое соотно- шение М : Ш	Время по- мола, мин	Удельная по- верхность по ПСХ-2, см ² /г
		мате- риала	шаров			
Тальк сырой	Для синтеза форстерита	50	600	1 : 12	60	3000—5000
Стеатит	Для пресспорошков	65	600	1 : 9,2	40	4000—6000
Стеатит (че- реп) с до- бавкой 0,5% олеиновой кислоты	Для термопластичных литьевых полуфабри- катов	75	600	1 : 8	30	2000—3500
На основе двуокисей титана и циркония	Для пресспорошков	80	600	1 : 7,5	30—40	2000—4000
	Для пластичного формо- вочного полуфабри- ката	75	600	1 : 8	60—90	4000—6000
На основе титанатов и цирконатов бария	Низкокожженные для пресспорошков	140	560	1 : 4	40	4000—6000
	Высококожженные для пластичного формо- вочного полуфабри- ката	120	600	1 : 5	90—150	5000—7000
	Высококожженные для термопластичных литьевых полуфабри- катов	120	600	1 : 5	60	3000—4500
На основе титанатов, стантанов и цирконатов кальция	Низкокожженные для пресспорошков	85	600	1 : 7	40	5000—7000
	Высококожженные для пластичного формо- вочного полуфабри- ката	70	600	1 : 8,5	60—90	5000—7000
	Высококожженные (с до- бавкой 0,2% фосфа- тидов) для термопла- стичного литьевого полуфабриката	75	600	1 : 8	40—60	3000—4500
Высокогли- ноземистые	Для пресспорошков, со- держащих 99—100% α -Al ₂ O ₃	90	560	1 : 6,2	60	3000—4500
		90	560		120	4500—5500
	Для пресспорошков, со- держащих 88—90% α -Al ₂ O ₃	90	560	1 : 6,2	60 120	5000—7000 6000—9000

пропущенных через сито № 063, в 200-литровой вибрационной мельнице с частотой 25 гц и амплитудой 3 мм.

Кинетика помола спеков и окислов, прошедших термическую обработку, сильно зависит от степени их обжига. На рис. 5-10 представлены зависимости удельной поверхности от времени помола глинозема, обожженного при разных температурах и содержащего различное количество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поэтому приведенные в табл. 5-3 указания о времени помола и дисперсности его продуктов должны корректироваться в соответствии с твердостью материала.

При помоле с ультрафоровыми или уралитовыми шарами объем их тот же, а вес снижается в два-три раза. Соответственно для сохранения той же амплитуды колебаний должен быть уменьшен дебалансный момент вибратора. Замена металлических

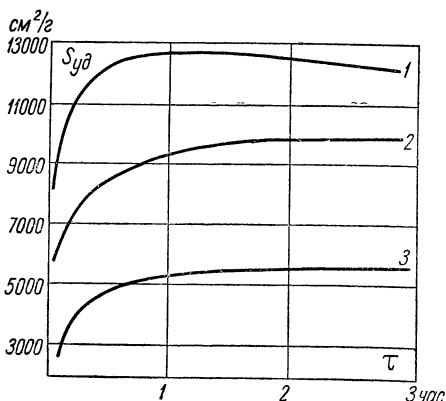


Рис. 5-10. Зависимость удельной поверхности глинозема от времени помола металлическими шарами.

1 — температура обжига 1380° С, 70% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
2 — температура обжига 1480° С, 90% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
3 — обжиг с 1% B_2O_3 при температуре 1480° С, 100% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 5-4

Рекомендуемые параметры режима вибрационного помола высокоглиноземистыми мелющими телами в 10-литровой дебалансной вибромельнице с частотой 50 гц и амплитудой 3 мм

Материал (масса)	Загрузка, кг				Время помола, мин		Удельная поверхность по ПСХ-2, $\text{см}^2/\text{г}$
	материал	мелющие тела	вода	ПАВ *	сухого	мокрого	
Высокоглиноземистые материалы на основе высокоожженного глинозема, содержащего 99—100% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3	12	—	—	60	—	1 500—3 000
	3	12	2,5	—	60	60	4 000—5 000
	3	12	2,5	—	60	180	6 000—9 000
	3	12	2,5	0,0003	60	60	6 000—12 000
Высокоглиноземистые материалы на основе глинозема, содержащего 75—90 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3	12	—	—	60	—	5 000—8 000
	3	12	2,5	—	60	60	9 000—12 000
	3	12	2,5	—	60	180	14 000—16 000
	3	12	2,5	0,0003	60	60	12 000—18 000

* В качестве поверхностно-активного вещества могут быть использованы сульфанол, ОП-10, сульфолингонаты натрия и аммония, вводимые с водой при мокром помоле.

шаров керамическими уменьшает вес загрузки вибромельниц и потребляемую ими мощность, однако при их применении длительность помола несколько возрастает.

Керамические шары вследствие меньшего удельного веса оказывают значительно более слабое ударное действие, чем металлические шары равного размера, поэтому они еще менее пригодны для грубого помола. Применение керамических шаров целесообразно при помоле материалов, в которых недопустимо даже незначительное загрязнение железом, особенно при мокром помоле (см. ниже).

Некоторые рекомендации по помолу керамическими мелющими телами приведены в табл. 5-4.

Вибрационные мельницы оказываются более эффективными, чем ротационные, только при тонком помоле.

Вибромельницы с керамическими шарами эффективны при начальном размере частиц не более 0,5—1 мм, а с металлическими шарами — при размере не более 1—2 мм.

Применение при вибрационном помоле органических поверхностно-активных добавок

Тонкий помол сопровождается агрегированием мельчайших частиц в более крупные конгломераты размером 40—80 мк. Это препятствует получению высококачественного однородного полуфабриката для оформления заготовок.

Практически область сухого вибрационного помола радиокерамических материалов ограничивается размером частиц, поступающих на измельчение, равным 0,5—1 мм, и размером полученных частиц — 1—15 мк. В некоторых материалах процесс агрегации наступает при больших размерах частиц, что значительно ограничивает возможность их сухого вибропомола.

Уменьшение агрегирования и увеличение скорости и тонины помола могут быть достигнуты введением небольших добавок поверхностно-активных веществ. Эти вещества представляют собой полярные асимметрично построенные органические молекулы, содержащие полярные и неполярные органические радикалы. В процессе помола вводимое вещество быстро смешивается с измельчаемым материалом и равномерно распределяется по его поверхности. Молекулы поверхностно-активного вещества не только сорбируются на внешней поверхности частиц, но и вклиниваются под действием капиллярных сил в микро- и ультрамикротрещины твердого тела. Попадая в трещины, молекулы поверхностно-активных веществ оказывают расклинивающее воздействие, углубляя и расширяя микротрещины.

Молекулы поверхностно-активных веществ, находясь в микротрещинах, ориентируются полярными радикалами на кристаллической поверхности трещин, а неполярными углеводородными цепями в сторону середины микротрещин. При этом полярные концы частично насыщают свободную поверхностную энергию кристалли-

ческой решетки, а неполярные цепи, находясь между плоскостями, снижают молекулярные и электростатические силы притяжения между поверхностями трещины. Таким образом предотвращается «самозалечивание» (смыкание) микротрещин во время промежутков между ударными воздействиями, уменьшаются потери энергии и достигается более быстрое накопление разрушающих напряжений.

Сорбируясь на наружной поверхности частиц, молекулы поверхностно-активных веществ могут образовывать сплошные моно- и полимолекулярные оболочки. Поэтому для предотвращения агрегации частиц при вибропомоле необходимо применение поверхностно-активных веществ, могущих образовывать на измельчаемом материале сорбированные слои. Не все поверхностно-активные вещества, ускоряющие процесс вибрационного помола, могут препятствовать агрегации частиц. Это объясняется тем, что для ускорения диспергирования могут применяться вещества, смачивание которых основано на капиллярном эффекте, в то время как для предотвращения агрегирования должны применяться только те вещества, которые наряду с капиллярным действием имеют сродство к данному материалу и могут смачивать мономолекулярным слоем всю поверхность образующихся частиц.

Для интенсификации сухого помола применяются твердые (а также вязкие) продукты с линейной молекулой гетерополярного строения, имеющие число атомов углеводородной цепочки от 7 до 25.

Выбор поверхностно-активного вещества определяется химической природой диспергируемого материала. При материалах кислого характера, как кремнезем, двуокись циркония, двуокись титана, можно применять поверхностно-активные вещества с основной активной группой (гидроксильной, аминной), например фосфатиды, состоящие главным образом из лицетина. Они ускоряют процесс помола и предотвращают агрегирование мельчайших частиц.

Жирные кислоты также могут ускорять процесс диспергирования кислых материалов, но не препятствуют агрегированию, так как, не обладая сродством к данным материалам, не могут образовывать на них сплошных оболочек.

При измельчении материалов основного характера типа титанатов бария, кальция или магния, магниевых алюмосиликатов и других применяют кислые поверхностно-активные вещества (нафтеновые и жирные кислоты, окисленный парафин и т. д.).

При равном количестве поверхностно-активных веществ различных классов иногда могут оказывать одинаковое интенсифицирующее воздействие на помол одного и того же материала (рис. 5-11). Действие поверхностно-активных веществ особенно заметно при измельчении твердых полностью спеченных керамических материалов, идущих на приготовление шликера для горячего литья, которые плохо измельчаются сухим помолом.

Введение поверхностно-активных добавок желательно производить по частям, отдельными порциями на различных стадиях по-

мола, так как при крупных частицах излишнее содержание ПАВ затрудняет диспергирование. Однако при малом времени вибрационного помола ступенчатое введение нецелесообразно, поэтому обычно все поверхностно-активное вещество вводится сразу. Если применяемые вещества имеют консистенцию вязкой жидкости или пасты, то перед загрузкой в вибромельницу их следует смешать с 5—10-кратным количеством подлежащего измельчению материала, чем облегчается дальнейшее распределение их по всему материалу.

При выборе поверхностно-активных добавок следует учитывать влияние введенного вещества на процесс образования формовочного полуфабриката. Так, в случае применения анионо-активных жирных

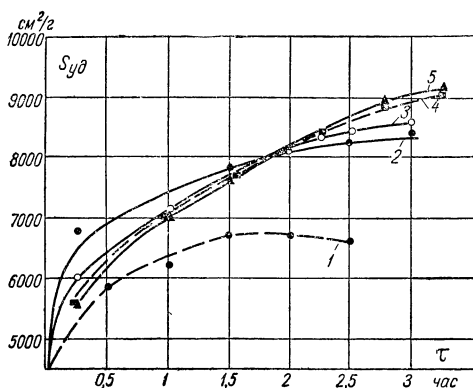


Рис. 5-11. Временная зависимость удельной поверхности титаната кальция при вибропомоле с различными добавками.

1 — без добавок; 2 — 0,5% воды; 3 — 1% воды; 4 — 0,1% олеиновой кислоты; 5 — 0,1% фосфатида.

кислот молекулы введенной добавки, сорбируясь на гидрофильной поверхности, создают благоприятные условия образования парафинового шликера для горячего литья и полного смачивания всей поверхности минеральных частиц органическим пластификатором. Однако ожирение гидрофильной поверхности керамических частиц приводит к ее гидрофобизации, вследствие чего они не смачиваются водными и водно-органическими пластификаторами. В этом случае должны вводиться поверхностно-активные вещества, обеспечивающие смачивание поверхности частиц, например триэтаноламин, карбооксиметилцеллюлоза, сульфатно-спиртовая барда и т. д. Некоторые из этих поверхностно-активных веществ одновременно являются и связующими веществами. Измельчаясь и равномерно распределяясь в приготовленной керамической массе, взаимодействуя с дополнительно вводимой водой, они дают возможность получить формовочный полуфабрикат с равномерно распределенным пластификатором.

Сухой вибрационный помол с поверхностно-активными добавками позволяет получить керамическую массу с максимальным размером частиц до 1—5 мк. В случае необходимости получения материала с большей дисперсностью целесообразно после предварительного сухого производить дополнительный мокрый помол (рис. 5-12). Применение только мокрого помола невыгодно, так как крупные частицы мокрым помолом измельчаются медленнее, чем сухим.

При мокром помоле наряду с усталостным механизмом разрушения частиц происходит более заметное истирание. Это может быть подтверждено тем, что при мокром помоле значительно усиливается намол мелющих тел — примерно в три-пять раз по сравнению с сухим помолом.

В табл. 5-5 приведены данные по намолу мелющих тел при сухом и мокром вибропомоле стальными шарами. При мокром помоле повышенное диспергирующее действие молекул воды, вклинивающейся в микротрещины, может быть усилено воздействием поверхностно-активных веществ: сульфитно-спиртовой барды, сахаров, лигно-сульфонатов, сульфанола и т. д.

Вибропомол в водной среде имеет ограниченное применение, хотя он и создает благоприятные условия для введения в растворенном виде водно-растворимых поверхностно-активных веществ. Мокрый помол особенно эффективен при приготовлении пластичного формовочного полуфабриката из глинистых материалов.

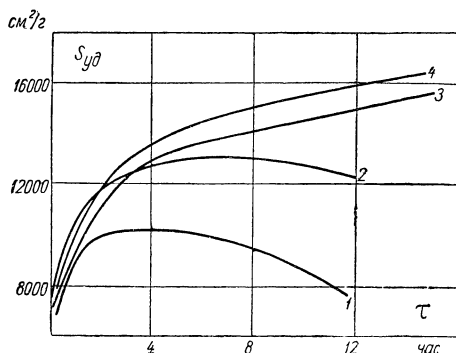


Рис. 5-12. Зависимость удельной поверхности глинозема, обожженного при $1480^{\circ}C$ (содержание $\alpha-Al_2O_3$ 88—90%) от времени вибропомола.

1 — сухой помол без добавок; 2 — сухой помол с добавкой олеиновой кислоты; 3 — мокрый помол без добавок; 4 — мокрый помол с добавкой сульфитно-спиртовой барды.

Таблица 5-5

Намол мелющих тел при сухом и мокром вибропомоле глинозема стальными шарами

Время помола, час	Процентное содержание железа в массе после вибропомола	
	сухого	мокрого
1	0,05	0,14
2	0,07	0,21
3	0,08	0,27
4	0,09	0,32

Для мокрого помола необходимо последовательное использование двух различных вибромельниц, что приводит к удлинению и усложнению технологического процесса. Так как при мокром помоле стальными шарами намол железа значительно больше, чем при сухом, приготовленный шликер массы (водная ее суспензия)

должен подвергаться магнитной сепарации или обрабатываться соляной кислотой. Мокрый помол целесообразно производить керамическими мелющими телами в вибромельницах с резиновой футеровкой.

При оформлении изделий из пластичной массы полученный шликер должен подвергаться частичному обезвоживанию фильтр-прессованием. Для всех прочих способов оформления необходимо полное обезвоживание посредством сушки с последующим сухим измельчением полученных коржей.

Стоимость приготовления сухого порошка мокрым вибрационным помолом значительно превышает стоимость сухого вибропомола и даже стоимость приготовления мокрым помолом в ротационных шаровых мельницах.

5-3. КОНТРОЛЬ ПОМОЛА КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

Основным параметром помола керамического материала является тонина помола, т. е. дисперсность, которая может быть охарактеризована двумя показателями — гранулометрическим составом и удельной поверхностью.

Тонина помола может быть определена ситовым, седиментометрическим и турбодиметрическим анализами.

С и т о в о й а н а л и з служит для определения гранулометрического состава крупнозернистых продуктов дробления и для отделения грубодисперсных фракций от полидисперсных материалов, подготавливаемых к седиментометрическому и турбодиметрическому анализам. Точность ситового анализа зависит от характера, размера и формы частиц исследуемого материала и его влажности, а также от материала и конструкции сит и характера вибрации.

При рассеве крупнозернистых продуктов с частицами более 0,1 мм погрешность не превышает 1—3%. При рассеве тонкодисперсных порошков с меньшими частицами ошибка может достигать 10—20% и более.

Для повышения точности отсева тонкодисперсных продуктов рекомендуется сита с ячейками размером меньше 0,21 мм делать с двойным дном: нижним, из крупноячеистой сетки и верхним из контрольной, между которыми надо помещать мелкие стальные шарики. Рекомендуется также применять вибросита с вертикальной ударной вибрацией. При вибрации шарики ударяют по верхней тонкоячеистой сетке, способствуя более полному прохождению частиц через отверстия.

Радиокерамические массы после помола, особенно вибрационного, состоят в основном из частиц размером меньше 5—10 мк, полностью проходящих через самые мелкие сетки. Такие массы часто косвенно оцениваются остатком на наиболее мелких ситах № 0045 или 006, определяемым в процентах к весу исходного образца массы при промывании его водой. Массы, полученные вибропомолом, обычно имеют остаток не более 0,1—0,5% на сите № 006 или 0045.

Точный гранулометрический состав тонкодисперсных однокомпонентных радиокерамических масс и измельченных спеченных материалов, предназначенных для изготовления литьевых полуфабрикатов, может быть определен седиментометрическим анализом по скорости установившегося оседания в вязкой среде.

Седиментометрический анализ основан на законе Стокса. Согласно этому закону тело шарообразной формы, передвигаясь в вязкой среде, приобретает постоянную скорость, пропорциональную квадрату его радиуса.

При тонкодисперсных частицах материала постоянная скорость падения v в жидкой среде устанавливается очень быстро. Определив ее опытным путем и зная удельные веса материала γ и жидкой среды γ_1 , а также вязкость η , можно вычислить радиус частиц по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta v}{2(\gamma - \gamma_1)}}.$$

Так как

$$\sqrt{\frac{9 \eta}{2(\gamma - \gamma_1)}} = \text{const} = k,$$

то

$$r = k \sqrt{v} = k \sqrt{\frac{H}{\tau}},$$

где H — высота падения, см; '

τ — время падения, сек.

Приведенные уравнения справедливы для шарообразных частиц. Керамические массы состоят из частиц неправильной формы, поэтому условно принимают, что шарообразные частицы и другие частицы с той же скоростью оседания — равновелики. Фактически при седиментометрическом анализе получают не истинные размеры частиц, а так называемые «гидравлически эквивалентные радиусы».

На точность определения влияет также радиус частиц. В воде при быстром падении частиц размером свыше 50 мк возникают завихрения, нарушающие спокойное состояние воды; частицы же размером менее 1 мк замедляются вследствие образования на поверхности сольватированного слоя, соизмеримого с их размерами.

Приборы для седиментометрического анализа делятся на пять основных групп:

1) приборы для отмучивания, основанные на разделении фракций путем многократного отстаивания частиц в неподвижной жидкости или посредством вымывания из суспензии мелких частиц жидкостью,двигающейся с постоянной скоростью;

2) приборы пипеточного типа, основанные на отборе пипетками проб из отстаивающихся суспензий. Отбором определяется изменение концентраций на данных уровнях в определенные сроки. Этот способ применяется для определения тончайших фракций;

3) гидростатические приборы, основанные на изменении гидростатического давления столба суспензии в процессе оседания. Данный способ малочувствителен, длителен и пригоден только при большей разнице плотностей твердой и жидкой фаз;

4) поплавковые приборы, основанные на изменении «кажущегося» веса поплавка в процессе оседания суспензии. Они малочувствительны и неточны вследствие прилипания частиц к поплавку;

5) весовые приборы, основанные на исследовании кинетики увеличения веса осадка на чашечке гидростатических весов. Этот способ точен и прост.

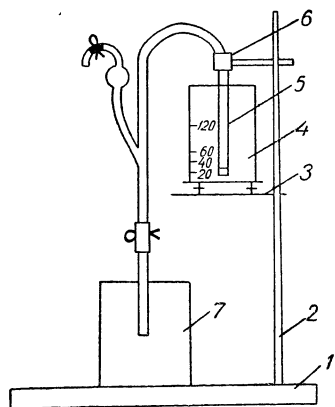


Рис. 5-13. Схема прибора Сабанина.

1 — площадка; 2 — стойка; 3 — платформа; 4 — градуированный стакан; 5 — сифон; 6 — муфта; 7 — сосуд для слива суспензии.

В исследовательской работе наибольшее распространение получили метод отмучивания в неподвижной жидкости (метод Сабанина) и весовой анализ с помощью весов Фигуровского (весовой метод Фигуровского).

Метод Сабанина основан на различии скорости падения частиц разного размера в неподвижной жидкости. Прибор Сабанина (рис. 5-13) состоит из площадки 1 со стойкой 2, на которой на платформе 3 устанавливается градуированный стакан 4. В стакан опускают наполненный водой сифон 5, закрепляемый муфтой 6 таким образом, чтобы высасывающий конец был опущен на 2 мм ниже первого деления. На площадку 1 ставится сосуд, в который сифоном сливается суспензия из стакана 4.

В стакан 4 заливают испытуемую суспензию и взмучивают стеклянной палочкой; затем через определенное время сливают сифоном воду с оставшимися во взвешенном состоянии частицами меньше 0,01 мм, после чего стакан доливают водой, взмучивают и вновь сливают взвесь. Операцию повторяют, пока сливаемая часть жидкости не станет прозрачной. Аналогично устанавливая соответственно всасывающий конец сифона и сливая через определенное время взмученную суспензию, определяют другие фракции.

Весовой метод Фигуровского основан на принципе применения гидростатических весов с упругим гибким коромыслом, на чашечку которых оседает из суспензии осадок диспергированного вещества. Под действием веса осадка коромысло весов деформируется пропорционально весу осадка.

Прибор Фигуровского (рис. 5-14) состоит из штатива 1, к которому с помощью зажима 2 прикреплено коромысло 3 длиной 20—50 мм; на конце коромысла подвешена стеклянная чашечка 4.

Для определения гранулометрического состава масса взбалтывается при помощи стеклянных бус с водой (при сухом помоле с гидрофобным поверхностно-активным веществом — 0,1% раствором сульфанола), чтобы получить суспензию с концентрацией от 0,3 до 0,5%, и помещается в сосуд 5.

Прибор устанавливают таким образом, чтобы конец коромысла с осадком оказался в поле зрения микроскопа. Во взболтанную суспензию опускается чашечка 4, подвешенная к коромыслу весов. Одновременно включается секундомер. Первый отсчет положения коромысла производится после прекращения колебания весов (не позже чем через 10—20 сек после погружения чашечки). Следующие отсчеты положения коромысла производят по мере перемещения коромысла на одно или несколько делений шкалы. Промежутки между отсчетами в ходе анализа увеличиваются, так как деформация замедляется. Время окончания анализа определяется по прекращению деформации коромысла или по осветлению суспензии. Так как к концу анализа деформация сильно замедляется, анализ часто прекращают раньше окончания оседания суспензии.

Результаты анализа записываются в виде таблицы, где отмечается время от начала до конца опыта, отсчет по микроскопу; деформации коромысла весов и изменение высоты оседания по длине погруженной в суспензию стеклянной нити (с помощью миллиметровой шкалы).

По полученным данным на миллиметровой бумаге строится седиментационная кривая — зависимость отсчитываемой с помощью микроскопа величины сдвига конца коромысла, пропорционального весу осадка (ось ординат), от времени, протекшего с начала анализа (ось абсцисс).

По седиментационной кривой, построив касательные к различным участкам ее, графически получают процентные содержания фракций частиц эквивалентных радиусов.

Если принять, что конечная точка кривой седиментации выражает оседание 100% суспензированного вещества, то количество частиц, выпавших в любое время, может быть выражено в процентах к этому числу.

Учитывая, что $r = k\sqrt{\frac{H}{\tau}}$, можно определить эквивалентные радиусы частиц, осевших за время τ .

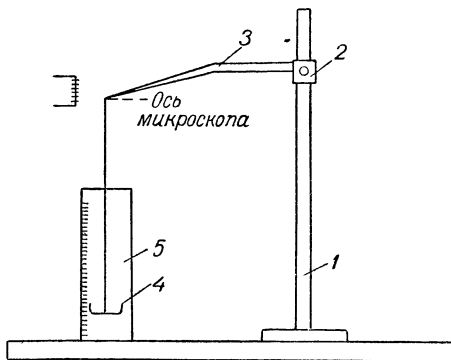


Рис. 5-14. Схема прибора Фигуровского.

1 — штатив; 2 — зажим; 3 — коромысло;
4 — чашечка; 5 — сосуд.

Расчет при анализе по методу Фигуровского можно выполнить также аналитически.

Так как седиментационные способы дисперсионного анализа, как это видно из краткого описания двух наиболее простых способов, являются очень длительными и трудоемкими, то они применяются только при исследовательских работах, да и то к ним прибегают крайне редко.

Турбодиметрический анализ является более быстрым, хотя и менее точным способом определения гранулометрического состава однокомпонентных материалов. Вследствие трудности определения гранулометрического состава в производстве и при проведении исследовательских работ, требующих частого определения дисперсности, производят измерения удельной поверхности.

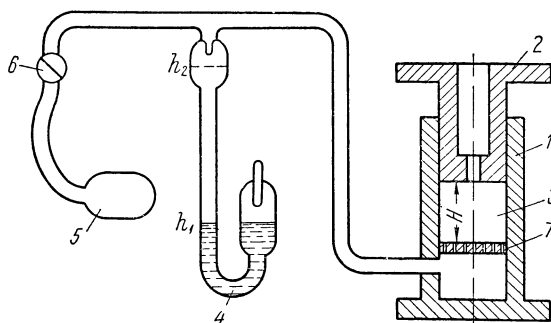


Рис. 5-15. Принципиальная схема прибора ПСХ-2.

1 — кювета; 2 — плунжер; 3 — порошок; 4 — манометр;
5 — груша; 6 — кран; 7 — решетка.

Удельной поверхностью называется поверхность, которой обладает 1 г материала. Средний размер частиц материала (в $\mu\text{к}$) связан с удельной поверхностью соотношением

$$D = \frac{60\,000}{\gamma S_{\text{уд}}},$$

где $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$;

γ — удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$.

Удельная поверхность материала может быть определена различными методами, основанными на эффектах адсорбции (газа или красителя из водной среды), теплоты смачивания, скорости фильтрации и т. д.

Наиболее простыми и быстрыми являются методы, основанные на зависимости скорости прохождения воздуха через слой порошка от его удельной поверхности. На этом способе основаны наиболее распространенные в СССР приборы Дерягина, Товарова, ПСХ-2 и др.

В приборе Дерягина испытание проводят на вакуумной установке при высоком разрежении. Более прост прибор ПСХ-2, не нуждающийся в вакуумировании и работающий при атмосферном давлении (рис. 5-15).

Для определения удельной поверхности в кювету на кружок из фильтровальной бумаги, положенный на решетку 7, загружают навеску керамической массы P , равную 3,33 г, взвешенную с точностью до 0,1 г.

При определении поверхности смеси нескольких компонентов навеска рассчитывается по формуле

$$P = 3,33 (A \gamma_1 + B \gamma_2 + C \gamma_3),$$

где A , B и C — содержание компонентов в смеси в весовых процентах;

γ_1 , γ_2 и γ_3 — удельные веса соответствующих компонентов.

Слой порошка 3 разравнивается и уплотняется нажатием плунжера 2. С помощью конуса на планке плунжера и шкалы на внешней поверхности кюветы измеряется высота слоя массы H . Затем плунжер удаляется из кюветы, открывается кран 6, и под материалом с помощью груши 5 создается разрежение, пока жидкость в манометре поднимается от уровня h_1 до уровня h_2 в верхней колбочке.

После закрывания крана 6 определяется время τ (в сек) опускания мениска жидкости между этими двумя уровнями.

Удельная поверхность рассчитывается по формуле

$$S_{уд} = K \frac{M}{P} \frac{V \tau}{\rho} [см^2/г],$$

где K — постоянная прибора, определяемая из опыта на порошке с известной удельной поверхностью (указана в паспорте прибора);

M — табличная характеристика, зависящая от температуры и определяемая по измеренной высоте H столба массы.

Определение удельной поверхности на ПСХ-2 и аналогичных приборах позволяет быстро и на различных стадиях контролировать результаты помола. Однако этими способами определяется не вся поверхность испытуемого материала. Часть контактирующих поверхностей зерен и поверхности трещин и углублений на частицах не омывается воздухом и не учитывается при определении. В ряде случаев оказывается необходимым определение истинных значений величин поверхностей. Наиболее надежно они определяются по методу низкотемпературной адсорбции азота, хорошо обоснованному как экспериментально, так и теоретически.

Определение удельной поверхности материала производится на вакуумной установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 5-16.

Для измерения удельной поверхности берут навеску (массу) исследуемого материала m и помещают в одну из кювет 1. Кювету

обогревают переносной электропечью, и с помощью высоковакуумного насоса 2 при температуре около 300°C откачивают воздух до остаточного давления 10^{-5} мм рт. ст. по вакуумметру 4. После охлаждения кюветы до комнатной температуры в нее вводят газообразный азот, начальное давление которого ($p_n = 100 \div 150$ мм рт. ст.) точно измеряется манометром. Затем кювету с навеской и азотом помещают в сосуд Дьюара с жидким азотом. После прекращения адсорбции измеряется установившееся p_k — конечное давление при температуре кипения азота. Так как при погружении кюветы в жидкий азот давление газа в ней падает не только вслед-

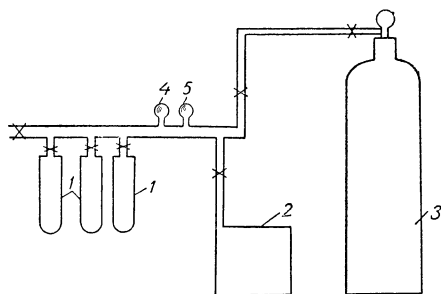


Рис. 5-16. Принципиальная схема высоковакуумной установки для определения удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота.

1 — кювета; 2 — насос высокого вакуума;
3 — хранилище азота; 4 — вакуумметр;
5 — манометр.

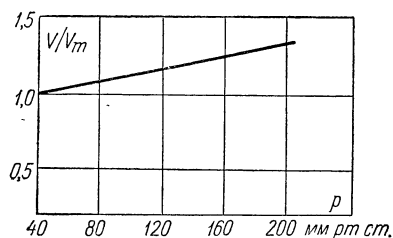


Рис. 5-17. Зависимость V/V_m от равновесного давления при температуре $-195,8^{\circ}\text{C}$.

ствие адсорбции, но и вследствие охлаждения его, то предварительно, опытом с охлаждением кюветы без порошка, определяют поправку на охлаждение.

Для подсчета удельной поверхности используют изотерму адсорбции, описываемую уравнением Брунауэра, Эммета и Теллера:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C p_k}{(p_n - p_k) \left[1 + (C - 1) \frac{p_k}{p_n} \right]},$$

где V — объем адсорбированного азота при нормальных условиях, см^3 ;

V_m — объем адсорбированного азота при образовании на адсорбенте мономолекулярного слоя, см^3 ;

C — постоянная.

Постоянная C в определенном интервале давления при температуре кипения жидкого азота практически одинакова для разных веществ.

Поэтому отношение V/V_m можно выразить функцией от конечного давления p_k и представить в виде графика (рис. 5-17). Опре-

делив конечное равновесное давление p_k , по графику находят отношение V/V_m и высчитывают удельную поверхность порошка по формуле

$$S_{уд} = \frac{B(p_n - p_k - k_i p_k)}{m \frac{V}{V_m}} [см^2/г],$$

где B — постоянная для данного объема системы, комнатной температуры и атмосферного давления;

k_i — поправка на охлаждение с учетом величины кюветы и навески; принимается по графику, рассчитанному по предварительным опытам;

m — навеска исследуемого материала, г.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ОФОРМЛЕНИЕ ЗАГОТОВОК РАДИОДЕТАЛЕЙ

ГЛАВА ШЕСТАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ФОРМОВОЧНОГО ПОЛУФАБРИКАТА И ОФОРМЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

6-1. ФОРМОВОЧНЫЙ ПОЛУФАБРИКАТ

Производство керамических изделий характерно тем, что они изготавливаются не из готового материала, а оформляются в виде заготовок из формовочного полуфабриката.

Формовочный полуфабрикат представляет из себя суспензию — дисперсную систему из массы-смеси тонкоизмельченных минеральных частиц, являющихся твердой фазой суспензии, и пластификатора — жидкой дисперсионной среды суспензии, придающей системе пластичные формовочные свойства.

В технологии керамики приходится иметь дело с суспензиями различной концентрации.

Наименее концентрированными суспензиями являются формовочные полуфабрикаты литья в гипсовые формы и на подложку — водные литейные шликеры, обладающие текучестью под действием собственного веса.

Высококонцентрированными суспензиями (вплоть до предельно концентрированных) являются пластичные формовочные полуфабрикаты для оформления заготовок протяжкой и формованием и гранулы штамповочных порошков и порошков для пластичного и термопластичного прессования. В гранулах пресспорошков для сухого прессования жидкой фазы недостаточно для заполнения всех промежутков между твердыми частицами, однако, поскольку связь между частицами в гранулах пресспорошков и оформленных из них заготовок осуществляется через прослойки жидкой фазы, подобные трехфазные структуры можно по аналогии условно рассматривать как сверхвысококонцентрированные суспензии.

Оформленные из формовочного полуфабриката заготовки приобретают свои окончательные размеры и свойства в процессе высокотемпературной термической обработки (обжига), во время которой из заготовки удаляется пластификатор и происходят различные

химические, физико-химические и кристалло-структурные преобразования в минеральной части заготовки.

Процессы образования структуры формовочного полуфабриката и заготовок из него определяются законами физико-химической механики дисперсных систем, основные положения которой разработаны акад. П. А. Ребиндером и его школой. Многие дисперсные системы, состоящие из твердой и жидкой (иногда и газовой) фаз обладают способностью образовывать самопроизвольно или под влиянием внешнего воздействия сплошные связанные структуры. Такие дисперсные системы называются **с т р у к т у р и р о в а н н ы м и**. Все виды керамического формовочного полуфабриката, включая линейные шликеры, относятся к структурированным суспензиям.

Термином «структура» в физико-химической механике обозначают пространственную сетку, характерную для твердых тел различного рода, образованную силами сцепления атомов, ионов, молекул или коллоидных частиц.

Структура формовочных полуфабрикатов и заготовок изделий имеет вид хаотического каркаса, в отличие от правильной кристаллической решетки истинно-твердых кристаллических тел.

По своим свойствам структурированные дисперсные системы занимают промежуточные положения между твердыми и жидкими телами, приближаясь то к первым, то ко вторым, в зависимости от степени развития и прочности структурной сетки. Наличие связанной структуры придает дисперсным системам присущие им специфические структурно-механические свойства — прочность, упругость, вязкость и пластичность, позволяющие оформлять из них заготовки, которые можно подвергать механической обработке без разрушения.

Физико-химическая механика дисперсных систем различает коагуляционные и конденсационные структуры.

В **к о а г у л я ц и о н н ы х** **с т р у к т у р а х** связь между твердыми частицами массы осуществляется через прослойки жидкости за счет молекулярных (ван-дер-ваальсовых) и ионных сил взаимодействия. Особенностью этих структур является **т и к с о т р о п н о с т ь** — способность к обратимому восстановлению после механического разрушения, сравнительно низкая прочность и резко выраженные пластично-вязкие свойства (пластичность, ползучесть, текучесть). Эти особенности обусловлены наличием между частицами твердой фазы прослоек жидкой фазы, которые уменьшают взаимодействие частиц, облегчают их скольжение-сдвиг по отношению к соседним частицам и позволяют восстанавливать связи между частицами после прекращения сдвига. Самые сильные связи возникают там, где прослойки жидкости наиболее тонки, например по острым углам и ребрам твердых частиц.

К о н д е н с а ц и о н н ы е **с т р у к т у р ы** образуются в результате действия наибольших возможных сил сцепления — химических и электрических при непосредственном контакте твердых

частиц (отсутствие в местах контакта жидких прослоек). Конденсационные структуры необратимо хрупко разрушаются при интенсивных механических воздействиях.

Коагуляционные структуры в результате удаления жидкости, находящейся между частицами и их сближения могут превращаться в конденсационные.

Все виды формовочного полуфабриката относятся к коагуляционным дисперсным структурам. В пресспорошках наряду с коагуляционными связями имеется много конденсационных.

Для получения формовочного полуфабриката необходимо из минерального керамического порошка и пластификатора образовать однородную структурированную суспензию соответствующей концентрации, обладающую соответствующим комплексом технологических и структурно-механических характеристик.

Основным свойством коагуляционных структур формовочных полуфабрикатов является **пластичность**.

В технологии керамики понятие пластичности до последнего времени неразрывно связывалось с глинами, точнее с коагуляционной структурой тестообразной смеси глины с водой. Так, по предложению П. А. Земляченским определению, пластичность глинистой массы есть способность ее деформироваться без разрыва сплошности, т. е. без образования трещин, и сохранять полученную форму после того, когда действие внешней силы устранено.

Ограничение понятия пластичности в керамике свойствами одного только глинистого теста, безусловно, неверно. Связанная тестообразная масса является только одним видом формовочного полуфабриката, свойство же пластичности должно относиться ко всем его видам. В современной технологии радиокерамики свойство пластичности для всех видов формовочного полуфабриката утрачивает связь с глиной.

При соответствующем подборе органических связок и пластификаторов пластичные свойства формовочных полуфабрикатов, в том числе пластичных тестообразных масс, приготовленных из безглинистых материалов, могут быть совершенно идентичными свойствами глинистых и глиносодержащих материалов.

Для правильного определения обобщенного понятия пластичности керамического формовочного полуфабриката следует исходить из общей картины строения всех формовочных полуфабрикатов и процессов, происходящих при оформлении заготовок.

Во всех системах формовочного полуфабриката фазы распределены таким образом, что каждая твердая частица покрыта оболочкой жидкого пластификатора. Наличие прослоек жидкости обуславливает определенную подвижность твердых частиц полуфабриката, которая может быть различной и зависит от соотношения твердой и жидкой фаз и от сил взаимодействия твердых частиц в жидкости.

Связи между твердыми частицами в таких системах могут быть подвижными (когда частицы движутся друг относительно друга под влиянием внешних сил) и неподвижными (когда частицы нахо-

дятся в покое). Наличие обоих типов связей обуславливает способность бинарной дисперсной системы формовочного полуфабриката принимать желаемую форму под действием внешних сил и сохранять полученную форму после прекращения действия сил. Эти свойства могут проявляться лишь при условии перехода подвижных связей в неподвижные и обратно. Такой переход может быть осуществлен за счет образования связей по наиболее гидрофобным участкам частиц, или за счет аномально высокой вязкости жидкости в структурированных оболочках, или за счет изменения агрегатного состояния жидкости.

Таким образом, под пластичностью формовочного полуфабриката следует понимать свойство структурированных дисперсных систем из твердой и жидкой фаз принимать под влиянием внешнего воздействия желаемую форму (при наличии в системе подвижной связи между твердыми частицами через прослойки жидкости) и сохранять эту форму после прекращения внешнего воздействия или уменьшения его до величины ниже предела текучести, а также изменения агрегатного состояния дисперсионной среды.

В классической керамической технологии пластичность формовочных полуфабрикатов обеспечивается способностью тонкодисперсных глин и каолинов образовывать при взаимодействии с водой развитые гидратные оболочки с аномально высокой вязкостью воды. На коллоидно-дисперсных частицах глины возникают граничные фазы из ориентированных молекул воды с вязкостью и структурой, значительно отличающихся от свободной воды. При этом на поверхности частиц глины располагается прочно связанный адсорбционный слой ориентированных молекул воды. По мере удаления от твердой поверхности молекулы воды теряют ориентировку, переходя в диффузный слой рыхло связанной воды, а затем и в свободную воду (подробнее см. стр. 186).

Современная радиокерамика базируется в большей части на материалах, почти или полностью не содержащих глинистые вещества. Поэтому создание пластичного формовочного полуфабриката сводится во многих случаях к образованию бинарной системы непластичного минерального порошка со структурированной жидкостью, придающей ему пластичные свойства — пластификатором.

Условием образования бинарных систем формовочного полуфабриката является смачивание частиц керамического порошка пластификатором, создающим на них сорбированные пластично-вязкие оболочки.

Смачивание достигается в том случае, если при взаимодействии твердой и жидкой фаз происходит уменьшение свободной энергии системы. В первом приближении можно сказать, что изменение свободной энергии системы W_F при смачивании равно изменению внутренней энергии W_V минус тепло, выделяющееся при смачивании:

$$\Delta W_F = \Delta W_V - T \Delta S,$$

где ΔS — изменение энтропии.

Следовательно, явление смачивания определяется значением изменения внутренней энергии. Если между молекулами тела и жидкости существуют силы притяжения, то $\Delta W_v < 0$ и поэтому смачивание неизбежно.

Если силы притяжения между молекулами твердого вещества и жидкости меньше сил притяжения молекул жидкости, то при смачивании энергия не выделяется, а поглощается, т. е. для обеспечения смачивания необходимо затратить внешнюю энергию, или тепловую или механическую, посредством перетирания или иного интенсивного воздействия.

Обеспечение смачивания может быть достигнуто также введением поверхностно-активных веществ полярного строения, имеющего функциональные группы, взаимодействующие с поверхностью твердых частиц с выделением энергии, и группы, взаимодействующие с молекулами жидкости.

При смачивании твердых частиц жидким пластификатором полярные молекулы последнего ориентируются на поверхности твердых частиц таким образом, чтобы обеспечить минимальную свободную энергию системы. При этом в результате адсорбции на поверхности раздела возникает, как показали Б. В. Дерягин и Н. А. Кротова, двойной электрический слой.

Образование двойного электрического слоя на поверхности твердых частиц, в пределах которого действуют большие электростатические силы притяжения, является, по мнению Дерягина и Кротовой, причиной, обуславливающей адгезию связки к твердым частицам массы.

Современная теория сорбции основывается на квантово-механических представлениях. По этой теории, значительную роль играют дефекты твердой поверхности, которые могут выступать как адсорбционные центры.

При высыхании системы полуфабриката прочность оформленной заготовки определяется совместным действием в системе сил адгезии между частицами массы и связки и сил когезии молекул связки. Адгезия высохшего связующего, входящего в состав пластификатора, превышает адгезию этого связующего, находящегося в сорбированном слое, так как с удалением из системы растворителя ликвидируется оттягивающее действие последнего на сорбированные молекулы связки. В результате сокращается толщина двойного электрического слоя и соответственно увеличивается значение действующих электростатических сил, а также межмолекулярных и валентных сил. Характер твердения заготовки также представляет собой очень сложный и комплексный процесс, связанный с изменением агрегатного или коллоидно-химического состояния пластификатора, где играет роль как изменение усадки системы пластификатора, так и его пластичных и эластичных свойств в процессе твердения. Протекающие при этом физико-химические превращения приводят к переходу коагуляционной структуры в конденсационную.

6-2. ПЛАСТИФИКАТОРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

В керамической технологии понятием «пластификатор» обозначается комплекс веществ, образующих жидкую фазу дисперсных систем формовочного полуфабриката и придающих керамической массе требуемые технологические свойства.

Пластификатор может состоять из одного вещества, выполняющего различные функции, или из ряда веществ, имеющих различные свойства и различное назначение.

В соответствии с их функциональной ролью составные части пластификаторов могут быть подразделены на связующие вещества (связки), пластифицирующие жидкости, смазывающие вещества (смазки) и поверхностно-активные вещества.

С в я з у ю щ и е в е щ е с т в а — это вещества, обладающие адгезионными свойствами к поверхности частиц массы, могущие образовывать прочные связи между ними (склеивать их).

П л а с т и ф и ц и р у ю щ и е ж и д к о с т и растворяют связующие вещества, что обуславливает возможность смачивания поверхности частиц массы. Пластифицирующие жидкости образуют совместно со связующими веществами жидкие прослойки между твердыми частицами.

С м а з ы в а ю щ и е в е щ е с т в а — это неполярные жидкие масла, имеющие малое поверхностное натяжение. В системе формовочного полуфабриката смазки располагаются тонкими пленками поверх оболочек из связующих и пластифицирующих веществ. Пленки смазывающего вещества уменьшают трение между частицами в процессе деформации формовочного полуфабриката и предотвращают прилипание заготовок к инструменту.

П о в е р х н о с т н о - а к т и в н ы е в е щ е с т в а улучшают смачивание керамических частиц пластификатором. В водных шликерах поверхностно-активные вещества обеспечивают устойчивость и подвижность суспензии и препятствуют слипанию частиц и оседанию твердой фазы. В ряде случаев отдельные компоненты могут выполнить несколько функций. Так, связующие вещества, содержащие активные полярные группы, могут быть отнесены в известной мере к поверхностно-активным. Масла наряду с пластифицирующим действием обладают и смазывающими свойствами.

Рационально выбранный пластификатор должен обеспечить формовочному полуфабрикату свойства, требуемые для оформления доброкачественной заготовки определенным способом.

Для правильного подбора пластификатора необходимо кратко ознакомиться с важнейшими пластификаторами и связующими веществами, применяемыми в технологии радиокерамики.

По химической природе пластификаторы можно разделить на четыре основных типа: водные неорганические, водные органические, неводные органические, комплексные.

П е р в ы й т и п — наиболее старый и широко распространенный тип пластификаторов — водные неорганические пластифика-

торы, состоящие из глины и воды. В глины в качестве примесей входят также различные поверхностно-активные вещества, органические и неорганические, повышающие их пластические свойства. Глина и вода смешиваются в различных соотношениях. При незначительных количествах воды чуть увлажненная глина обладает ограниченными пластическими свойствами, что делает ее пригодной только для сухого прессования. С увеличением содержания воды получаются тестообразные предельно концентрированные и высококонцентрированные структурированные суспензии глины в воде, имеющие в достаточной мере пластические свойства и пригодные для оформления способами протяжки, на формовочном круге, шаблоном и в формах. С дальнейшим увеличением содержания воды получаются подвижные концентрированные и разбавленные суспензии (шликеры), пригодные для литья в гипсовые формы и на плоскость. Соответствующие глинисто-водные суспензии придают пластические свойства тощим материалам и являются, таким образом, высокоэффективными пластификаторами.

Пластификаторы на основе глины и воды широко применяются в тех случаях, когда глина не оказывает вредного влияния на свойства керамических материалов. Они являются пластификаторами большинства установочных керамических материалов — фарфора, ультрафарфора, цельзиана, корундо-муллита и др.

В высокочастотных конденсаторных материалах глинисто-водные пластификаторы обычно не применяются или вводятся в очень малом количестве.

В т о р о й т и п пластификаторов — водные органические, или гидроорганические пластификаторы. В последние годы гидроорганические пластификаторы широко применяются для приготовления различных формовочных полуфабрикатов из безглинистых керамических материалов. Водные органические пластификаторы в виде водных растворов, эмульсий и суспензий смешиваются с соответствующим количеством сухой керамической массы с образованием формовочного полуфабриката. Часто для образования формовочного полуфабриката масса смешивается последовательно с отдельными компонентами пластификатора. В виде растворов вводятся гидрофильные связующие вещества, главным образом высокомолекулярные соединения гетерополярного характера, обладающие поверхностной активностью к керамическим материалам. Растворы высокомолекулярных связующих веществ обладают высокими адгезионными свойствами к поверхности керамических частиц. Пластифицирующее действие растворов гидрофильных высокомолекулярных соединений обусловлено их высокой вязкостью и наличием гидратных (сольватных) оболочек вокруг поверхности органических макромолекул. При смешении керамического порошка с гидроорганическим пластификатором на поверхности зерен керамического материала сорбируются молекулы органических связующих веществ вместе с их гидратными оболочками, образуя на частицах гидроорганические пластичные оболочки; сливаясь вместе, эти

оболочки образуют дисперсионную среду структурированного формовочного полуфабриката, обуславливающую его реологические свойства.

Эмульсионные гидроорганические пластификаторы кроме растворов связующих веществ содержат также или масла, или дегти и поверхностно-активные вещества, нерастворимые в воде. При смешении керамического порошка с эмульсионными пластификаторами гидрофильный керамический порошок избирательно смачивается водой или водными растворами, молекулы которых сорбируются на зернах массы с образованием гидроорганических или гидратных оболочек. Поверх этих оболочек располагается слой молекул масла (или дегтя), обладающий меньшим поверхностным натяжением и вследствие этого уменьшающий поверхностную энергию системы.

Слои неполярных молекул масла не испытывают ориентирующего влияния поверхности керамических частиц и не взаимодействуют химически с водой и молекулами полярных связующих веществ; поэтому они улучшают скольжение частиц и слоев массы в процессе оформления, т. е. увеличивают пластичность системы.

При наличии в составе эмульсионного пластификатора поверхностно-активных жирных кислот последние располагаются на границах между гидроорганическими и масляными оболочками, способствуя улучшению связи между ними.

Суспензионные гидроорганические пластификаторы, состоящие из воды или водных растворов и нерастворенных в воде твердых связующих веществ, применяются в шликере для литья в гипсовые формы, где использование растворимых в воде связующих веществ осложняется отсасыванием их гипсовой формой вместе с водой, что приводит к засаливанию поверхности форм и неравномерности распределения связующих компонентов.

Твердые связующие компоненты суспензионных пластификаторов не оказывают связующего действия ни в процессе оформления заготовок, ни после его завершения. Необходимая механическая прочность приобретает только после специальной термообработки.

Третий тип пластификаторов — неводные органические пластификаторы — разделяется на твердые и жидкие. Твердые пластификаторы широко применяются для приготовления формовочных полуфабрикатов для прессования, пластичного и термопластичного прессования и горячего литья заготовок радиодеталей из безглинистых керамических материалов. Твердые органические пластификаторы представляют из себя термопластичные компаунды, состоящие в основном из гидрофобных органических соединений с молекулярным весом от 200—250 до 400—450. Наибольшее распространение получили парафин и его компаунды с воском, церезином, озокеритом, а также синтетические смолы.

Получение формовочных полуфабрикатов с твердыми пластификаторами на основе парафиновых углеводородов основано на их

термопластичности. При повышенной температуре твердые пластификаторы превращаются в подвижную маловязкую жидкость, способную смачивать поверхность минеральных частиц массы и образовывать на них сорбированные оболочки, сливающиеся при определенных условиях в непрерывную бинарную систему полуфабриката.

Свойства парафиновых суспензий зависят от температуры. При температуре значительно большей, чем точка плавления пластификатора, полуфабрикат обладает малой вязкостью и высокой текучестью, позволяющей оформлять заготовки горячим литьем. При температуре несколько ниже точки плавления парафина пластификатор обладает высокой пластичной деформируемостью, вследствие чего возможно пластичное формование суспензии полуфабриката, например, протяжкой, прокаткой и т. д. Хладотекучесть и пластичность парафиновых пластификаторов при комнатной температуре обуславливает возможность прессования заготовок из порошков полуфабриката при высоком давлении.

Формовочные полуфабрикаты, приготовленные с твердыми органическими пластификаторами, имеют стабильные технологические характеристики, выгодно отличаются от полуфабрикатов с гидроорганическими и жидкими органическими пластификаторами, свойства которых могут меняться в процессе производства вследствие летучести воды или органической пластифицирующей жидкости (растворителя). Важным свойством твердых пластификаторов является придача заготовкам большой механической прочности сразу после оформления без дополнительной термической обработки.

Отсутствие летучести твердых пластификаторов при хранении и работе обеспечивает стабильность и точность размеров готовых изделий. При этом изменением количества вводимого пластификатора возможно корректировать колебания усадки отдельных партий керамического материала.

Недостатком твердых органических пластификаторов является трудность их удаления из оформленных заготовок вследствие нелетучести при комнатной температуре.

Жидкие неводные органические пластификаторы представляют собой растворы естественных или синтетических смол в органическом растворителе. Они применяются в керамической технологии в комплексных пластификаторах для заготовок, выполняемых методами штампования и протяжки, а в чистом виде используются только в металлокерамике.

Ч е т в е р т ы й т и п — комплексные пластификаторы, которые состоят из минеральных связующих веществ глин (вводимых обычно в состав керамической массы) и гидроорганического пластификатора. Свойства этих пластификаторов определяются как связующими свойствами глин, так и свойствами гидроорганических пластификаторов.

Рассмотрим основные характеристики органических веществ, являющихся компонентами пластификаторов.

Неводные органические пластифицирующие вещества

К неводным органическим пластифицирующим веществам относятся продукты, действие которых соответствует действию воды при пластификации глины и гидрофильных органических связующих веществ. Они могут образовывать пластичные оболочки на керамических частицах только из своих молекул (главным образом твердые пластифицирующие вещества) или совместно с молекулами неводных органических связующих веществ (жидкие пластифицирующие вещества).

Основным представителем твердых пластифицирующих веществ является парафин — смесь неполярных углеводородов линейного строения. Технические парафины всегда содержат поверхностно-активные примеси продуктов окисления — кислоты, альдегиды и т. д., а также жидкие масла. Различные марки нефтяных парафинов представляют собой смеси твердых углеводородов с различной температурой плавления в зависимости от длины углеводородной цепочки и содержания масла. Они имеют мелкокристаллическое строение и обладают хладотекучестью — способностью течь под давлением при комнатной температуре.

Согласно ГОСТ 784-53 нефтяные парафины подразделяются на технические высокоочищенные марок А и Б; медицинские; технические очищенные марок Г и Д; неочищенные (спичечные).

Свойства парафинов различных марок приведены в табл. 6-1.

Таблица 6-1

Свойства парафина различных марок

Характеристика	Марка парафина					
	А	Б	медицинский	Г	Д	спичечный
Внешний вид	Белая	кристаллическая	масса			Желтая масса
Температура плавления, °С . .	54	52	50—54	51	50	42
Содержание масла, %	0,6	0,1	0,9	1,8	2,8	5

В керамической технологии применяются парафины всех марок, кроме спичечного.

К жидким неводным пластифицирующим веществам относятся полярные и неполярные органические растворители, применяемые соответственно с полярными и неполярными неводными связующими веществами, различные масла — нефтяные и растительные, а также дегти и бальзамы, являющиеся комплексами различных по характеру веществ.

Из неводных жидких пластифицирующих веществ в технологии радиокерамики наибольшее применение имеют высыхающие расти-

тельные масла — тунговое и льняное, а также нефтяное трансформаторное масло. Эти масла в составе гидроорганических эмульсионных пластификаторов используются главным образом при приготовлении пластичного формовочного полуфабриката для протяжки тонкостенных заготовок керамических трубчатых конденсаторов.

Тунговое масло, поставляемое по ТУ НКХП 14-43, получают в результате прессования или экстракции семян тунгового (лакового) дерева.

Льняное масло получают экстракцией или прессованием семян льна.

Все растительные масла являются сложными эфирами жирных кислот и глицерина. Их свойства зависят от того, какие кислоты находятся в составе сложных эфиров, составляющих данное масло.

Непредельные жирные кислоты содержат одну или несколько двойных связей. Наличие двойных связей обуславливает способность масел высыхать с образованием прочных пленок, которые связывают твердые частицы в сухих заготовках.

В табл. 6-2 приведены наиболее важные для керамической технологии характеристики масел.

Таблица 6-2

Технологические характеристики высыхающих растительных масел

Характеристика	Тунговое масло	Льняное масло
Кислотное число, мг КОН.....	Не более 8	—
Число омыления.....	185—197	—
Иодное число.....	154—176	Не менее 170
Содержание влаги и летучих, %.....	Не более 0,3	Не более 0,3
Время желатинизации при 280°С, мин ..	5—15	—

Растительные масла следует применять в ограниченном количестве вследствие их сравнительно высокой стоимости, дефицитности, пищевого значения льняного масла и токсичности тунгового масла. В ряде случаев они могут быть заменены невысыхающими нефтяными маслами, главным образом — трансформаторным.

За границей нефтяные масла с добавками растительных и животных масел, а также жирных кислот широко применяются для приготовления прессовочных и штамповочных порошков, в основном из установочных радиокерамических материалов. В СССР для этой цели используются дегти (берестовый), растворы растительных смол (сосновой) или мазута в керосине.

Связующие вещества

К органическим связующим относятся вещества, действие которых во многом аналогично действию глины в глинистых керамических массах. Известно, что глина не обладает пластическими и пла-

стифицирующими свойствами в сухом состоянии, а приобретает их при взаимодействии с водой. Органические связки также получают пластифицирующие свойства только при взаимодействии с пластифицирующей жидкостью — водой или органическими растворителями.

В качестве связок обычно применяются хорошо растворимые в соответствующих жидкостях полимерные вещества линейного строения среднего или высокого молекулярного веса. Они обычно термопластичны, при комнатной температуре могут рассматриваться как переохлажденные жидкости. Для радиокерамической технологии техническое значение имеют гидрофильные связующие вещества, поскольку для них пластифицирующей жидкостью является вода. Наиболее широко употребляемыми в радиокерамике гидрофильными связующими веществами являются декстрины, поливиниловый спирт, мука (ржаная и пшеничная) и водорастворимые эфиры целлюлозы — метилцеллюлоза и натриевая соль карбооксиметилцеллюлозы.

Декстрины получают гидролизом крахмала с разбавленной соляной или азотной кислотой. Он представляет собой смесь сложных углеводов различного молекулярного веса.

Основные свойства декстринов для керамической технологии представлены в табл. 6-3.

Таблица 6-3

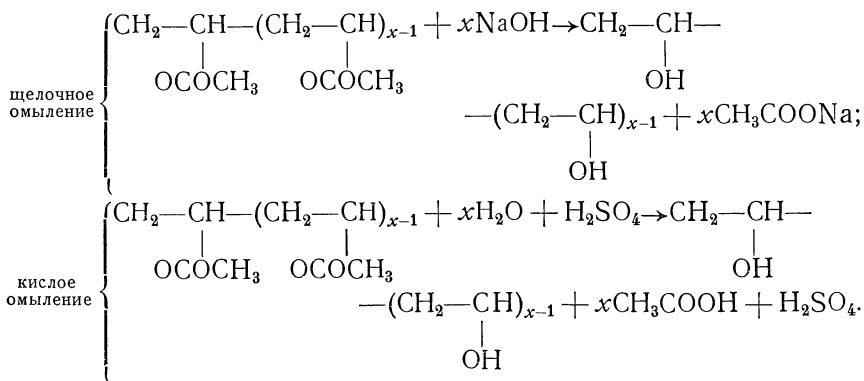
Свойства декстрина

Характеристика	Марка декстрина		
	белый	палевый	желтый
Влажность, %	Не более 5	—	—
Содержание золы, %	Не более 0,6	—	—
Кислотное число, мг КОН	40—50	—	—
Степень растворимости в воде при 20°C на сухое вещество, %	61,5	93,5	95

В декстрине не допускается наличие посторонних примесей. Для приготовления формовочного полуфабриката обычно применяется сухой декстрин, который смешивается предварительно с сухим порошком керамического материала, после чего смесь увлажняется эмульсией масла в воде. Главной сферой применения декстрина является приготовление пластичной массы для протяжки тонкостенных трубчатых заготовок. Декстрин сообщает значительную механическую прочность как коагуляционным структурам формовочного полуфабриката и оформленным из него влажным заготовкам, так и конденсационным структурам высушенных заготовок. Недостатком декстрина как связки является слишком большая жесткость, сообщаемая высушенным заготовкам, и образо-

вание внутренних напряжений в заготовке при сушке. Наличие их может привести к растрескиванию заготовок.

Поливиниловый спирт является высокомолекулярной полимеризационной смолой, получаемой кислым или щелочным омылением поливинилацетата:



Он может быть представлен как полимер несуществующего в свободном состоянии мономера винилового спирта. Различают щелочной и кислотный поливиниловые спирты в зависимости от агента, применяемого для омыления исходного поливинилацетата.

Поливиниловый спирт растворим в воде и нерастворим в органических растворителях, за исключением гликоля и глицерина.

Сухой поливиниловый спирт, поставляемый химической промышленностью по ТУ МХП 1377-46, получается омылением серной кислотой и поэтому содержит примеси серы.

Сухой поливиниловый спирт согласно упомянутому техническим условиям имеет характеристики, приведенные в табл. 6-4.

Таблица 6-4

Свойства поливинилового спирта

Характеристика	Численное значение
Внешний вид	Порошок белого цвета
Кислотное число, мг КОН/г	Не более 10
Содержание ацетатных групп, %	» » 3,9
» связанной серы, %	» » 0,4
» летучих, %	» » 5
Растворимость в воде, %:	
при 70°C	Не менее 96—98
» 20°C	Нерастворим

Поливиниловый спирт применяется в качестве связующего вещества для приготовления пресспорошков, пластичного формовочного полуфабриката для протяжки тонкостенных трубчатых

заготовок КТК и шликера для пленочного литья из материалов, совсем не содержащих глину или содержащих ее в незначительном количестве. Особую ценность по сравнению с другими связующими веществами представляет отсутствие в составе продукта минеральных примесей (зольности) и его чрезвычайно высокая связующая способность. Это позволяет вводить его в весьма малых количествах и получать после сушки заготовки с большой механической прочностью, вполне достаточной для ответственной механической обработки.

Поливиниловый спирт не может использоваться при наличии в составе керамического материала ряда окислов и солей. Применение его противопоказано даже при незначительном содержании в керамической массе окислов бора и солей борной и фосфорной кислот. Дополнительные трудности для его использования возникают также при наличии в составе керамической массы большого количества свободных окислов кальция, бария, цинка, магния.

Пшеничная и ржаная мука применяются в виде щелочных клейстеров для получения пластичного формовочного полуфабриката для протяжки сравнительно крупных заготовок из безглинистых керамических материалов, например корунда. Мука, предназначенная для использования в керамической технологии, должна быть тонкого помола и не содержать отрубей и иных посторонних примесей. Клейстеризация муки производится при повышенной температуре (50—80° С) в присутствии аммиака или едкого натра.

Водорастворимые эфиры целлюлозы — метилцеллюлоза и натриевая соль карбооксиметилцеллюлозы применяются для приготовления пресспорошков, пластичного формовочного полуфабриката и литейных шликеров для литья в гипсовые формы и на подложку (литье пленки). Эти эфиры, известные за рубежом под фирменным наименованием тилоза, получают при взаимодействии щелочной целлюлозы с хлористым метилом (метилцеллюлоза) и с монохлоруксусной кислотой (карбооксиметилцеллюлоза). Метилцеллюлоза имеет степень замещения 1,2—2 и почти не содержит золы. Карбооксиметилцеллюлоза, даже очищенная, содержит до 10—15% золы, состоящей из окиси натрия и хлористого натрия. В некоторых случаях может быть использована и техническая неочищенная карбооксиметилцеллюлоза, зольность которой составляет до 40%. Метилцеллюлоза растворяется только в холодной воде, образуя пенящиеся растворы с незначительной поверхностной активностью. При нагреве раствора эфир метилцеллюлозы осаждается в виде мути, вновь растворяющейся при охлаждении.

Карбооксиметилцеллюлоза растворима как в холодной, так и в горячей воде с образованием нейтральных непенящихся растворов. Она представляет собой соль коллоидных анионов с многими отрицательными зарядами; способна к катионному обмену; обладает электролитическим действием, зависящим от степени замещения, и коллоидным действием, зависящим от степени полимеризации.

В технологии керамики применяются маловязкие сорта эфиров целлюлозы, вводимые в количестве от 0,3 до 2% от количества массы. Связующее действие эфиров целлюлозы меньше, чем у поливинилового спирта и декстрина, но больше, чем у дегтя, смолы, мазута.

6-3. СПОСОБЫ ОФОРМЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК

В настоящее время в керамической технологии применяется семь основных способов оформления заготовок керамических деталей, не считая механической обработки, относящейся уже к изменению конфигурации оформленных заготовок. К этим способам относятся:

1) пластическое формование пластичного формовочного полуфабриката, включая протяжку;

2) прессование из непластичной массы с малым содержанием пластификатора;

3) пластическое прессование и штампование пресспорошков с большим содержанием пластификатора;

4) термопластическое прессование;

5) горячее литье расплавленного шликера под давлением;

6) литье водного шликера в гипсовые формы;

7) литье пленок из водного или органического шликера.

Не получили еще широкого распространения новые технологические способы оформления заготовок и получения готовых керамических изделий:

1) вибрационное прессование изделий сложной конфигурации из малопластичных пресспорошков;

2) электрофоретическое образование заготовок из жидкого шликера;

3) вибрационное литье заготовок из разжижающихся при вибрации шликеров;

4) вибрационное формование пластичного формовочного полуфабриката;

5) вальцевание и вибрационная прокатка пленок из пластичных полуфабрикатов, содержащих органические и гидроорганические пластификаторы;

6) образование пленок методом пламенного распыления и испарением в вакууме или в газовом разряде, иногда с последующим окислением;

7) высокотемпературное прессование в металлических, керамических или графитовых формах, а также изостатическое прессование сжатыми газами при температуре спекания;

8) прессование, выдувание, литье с прокаткой и протяжкой заготовок из расплавленных стекол с последующей кристаллизацией полученных заготовок при термической обработке.

Способы прессования, пластического прессования и формования основаны непосредственно на пластической деформации коагуля-

ционных структур формовочных полуфабрикатов под действием приложенного усилия.

Способы оформления заготовок из шликера основаны или на удалении части жидкой фазы из формовочного полуфабриката или на изменении его агрегатного состояния; все они сопровождаются вторичными процессами пластической деформации и уплотнения структуры образуемой заготовки.

Способы оформления заготовок из расплавленных стекол основаны на пластичности и текучести последних при высоких температурах и их способности кристаллизоваться при специальной радиационной или термической обработке.

6-4. ХАРАКТЕРИСТИКИ ОФОРМЛЕННЫХ ЗАГОТОВОК

Заготовки керамических радиодеталей, оформленные различными способами из разных формовочных полуфабрикатов, обладают комплексом структурно-механических параметров, от которых зависят как нормальный ход дальнейшего технологического процесса, так и свойства спеченных изделий.

Заготовки, оформленные любым способом, можно характеризовать следующими основными показателями: механической прочностью, плотностью упаковки частиц, равномерностью уплотнения массы в объеме заготовки, пористостью и анизотропностью.

Понятие механической прочности не требует пояснений. Обычно характеристикой прочности является предел прочности при статическом изгибе. Определение механической прочности производят на свежеоформленных или высушенных образцах стандартного размера длиной 70 мм и поперечным размером 6—10 мм. Прочность заготовок зависит от дисперсности массы, количества и состава пластификатора и уплотнения заготовки.

Плотность упаковки частиц массы характеризует степень заполнения объема заготовки частицами массы. Одним из показателей плотности упаковки частиц в объеме заготовки является коэффициент упаковки. Он равен отношению веса минеральных частиц, заключенных в 1 см³ заготовки, к истинному удельному весу минеральных частиц:

$$K_{\text{уп}} = \frac{G_{\text{т}}}{\gamma_{\text{т}}}; \quad G_{\text{т}} = \gamma_{\text{заг}} \frac{100 - x}{100},$$

где $G_{\text{т}}$ — вес минеральных частиц, находящихся в 1 см³ заготовки;
 $\gamma_{\text{т}}$ — удельный вес минеральных частиц;
 $\gamma_{\text{заг}}$ — объемный вес заготовки:

$$\gamma_{\text{заг}} = \frac{G_{\text{заг}}}{V_{\text{заг}}};$$

x — весовой процент пластификатора.

Коэффициент упаковки зависит от характеристик формовочного полуфабриката, количества вводимого пластификатора и от технологических режимов оформления заготовки.

Равномерность уплотнения массы в объеме заготовки наиболее полно характеризуется коэффициентом неравномерности, равным отношению коэффициента упаковки массы в наиболее уплотненной части заготовки к коэффициенту упаковки в наименее уплотненной части. Поскольку определение коэффициентов упаковки на отдельных частях заготовки очень трудоемко и связано с порчей заготовки, неравномерность более просто характеризуется различием коэффициентов огневой усадки на отдельных частях детали.

Иногда наряду с равномерностью уплотнения определяется равномерность содержания пластификатора и однородность гранулометрического состава (например, при оформлении заготовок способом литья).

Равномерность уплотнения зависит от свойств формовочного полуфабриката, размера и конфигурации заготовки, а также от конструкции инструмента и режимов оформления.

Анизотропность структуры выражается в неоднородности усадки и структурно-механических свойств в различных направлениях. Она объясняется возникновением при оформлении определенной ориентации частиц глинистых и тальковых минералов, а также и других минеральных частиц неизометрической формы.

Анизотропность зависит от состава керамической массы, способа оформления и конфигурации заготовки, конструкции инструмента и технологических режимов приготовления массы, подготовки формовочного полуфабриката и оформления заготовок.

Определение анизотропности производится измерением усадки и структурно-механических свойств заготовки в различных направлениях (например, параллельно и перпендикулярно направлению приложения давления).

Пористость заготовок выражается формулой

$$P = \frac{\gamma_0 - \gamma_{\text{заг}}}{\gamma_0} \cdot 100 [\%],$$

где γ_0 — удельный вес идеально уплотненного образца, рассчитанный из удельных весов керамического материала и пластификатора;

$\gamma_{\text{заг}}$ — объемный вес образца.

Причиной пористости являются или усадочные процессы, происходящие при оформлении заготовки (горячее литье), или включения воздуха в структуру в процессе приготовления полуфабриката и оформления заготовок (прессование, пластическое формование, гипсовое литье).

Пористость заготовок зависит от способа оформления, качества формовочного полуфабриката, размеров и конфигурации заго-

товки, конструкции инструмента и технологических режимов приготовления формовочного полуфабриката и оформления заготовок.

6-5. ВЫБОР СПОСОБА ОФОРМЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК КЕРАМИЧЕСКИХ РАДИОДЕТАЛЕЙ

Многообразие способов оформления керамических заготовок обеспечивает возможность выбора наиболее рациональной схемы производства любой детали.

Выбор способа оформления и технологической схемы производства определяется четырьмя основными группами факторов:

- 1) конфигурацией и размерами изделий и требованиями в отношении точности размеров и плотности структуры заготовки;
- 2) составом и свойствами керамического материала;
- 3) масштабом производства данных деталей;
- 4) экономичностью производства.

Выбор технологической схемы производства по-разному решается на крупных специализированных керамических производствах, в мелких цехах и мастерских при радио заводах и институтах.

При массовом производстве радиодеталей на специализированных заводах радиокерамики следует создавать специальные технологические поточные линии, оснащенные автоматическим или полуавтоматическим оборудованием, которое может обеспечивать минимальную трудоемкость и максимальную производительность процессов.

При мелкосерийном и разовом производстве создание специального оборудования и инструмента нецелесообразно, и заготовки лучше оформлять с помощью механической обработки резанием на универсальных токарно-винторезных и фрезерных станках.

Детали небольшого размера (объемом до 1 дм^3) сложной объемной конфигурации с выступами, углублениями и отверстиями в различных плоскостях целесообразно оформлять способом горячего литья. Однако при массовом производстве часто бывает более выгодным способ механической обработки протянутых заготовок на специальных агрегатных станках. Способ горячего литья целесообразен также для оформления заготовок деталей из дорогих материалов, так как при горячем литье практически отсутствуют отходы. Горячее литье под давлением целесообразно также при производстве деталей с повышенной точностью размеров, если эти детали из-за их конфигурации невозможно оформить прессованием.

Установочные детали сложной конфигурации с выступами, углублениями и отверстиями в вертикальном направлении целесообразно оформлять пластическим и термопластическим прессованием пресспорошков с парафиновыми пластификаторами и штампованием порошков с гидроорганическими пластификаторами. Способы пластического и термопластического прессования применимы главным образом для изготовления заготовок из стеатита. Они

позволяют получать заготовки с такой же высокой точностью размеров, как при горячем литье.

Наиболее высока точность размеров деталей, оформленных пластическим прессованием при комнатной температуре, однако при этом можно получать заготовки с менее развитым рельефом, чем при термопластическом прессовании.

Штампованием оформляются заготовки сложной конфигурации главным образом из установочных материалов, содержащих значительное количество минеральных пластичных веществ. Штампованием можно получать сложные по конфигурации изделия геометрически правильной формы, однако плотность структуры и точность размеров для штампованных деталей меньше, чем при других способах оформления. Производительность оформления заготовок пластическим и термопластическим прессованием в несколько раз выше, чем при горячем литье. Штампованные детали благодаря простоте и краткости процесса наиболее дешевы, поэтому способ штампования должен применяться во всех случаях, где он возможен.

Плоские детали толщиной от 0,5 до 50 мм и линейными размерами до 200—250 мм при соотношении размеров по вертикали и горизонтали от 5 : 1 до 1 : 20 целесообразно оформлять прессованием из прессовочных порошков. Заготовки с высотой большей диаметра лучше прессовать на парафиновых пластификаторах. Прессованием получают также заготовки с выступами и углублениями в направлении прессования. При значительных выступах и углублениях прессование следует производить в прессформах с дифференциальной засыпкой, создаваемой с помощью подвижных пуансонов. Технологическая схема изготовления деталей способом прессования проста и дешева, характеризуется высокой производительностью и малой трудоемкостью процесса. При прессовании в стационарных прессформах заготовок диаметром до 30—40 мм и высотой до 10 мм производительность достигает до 200—250 штук в час, а крупных заготовок диаметром 200—250 мм и высотой 20—30 мм — до 20—25 штук в час.

Особенно высока производительность при прессовании на прессах-автоматах, достигающая на одношпиндельных прессах-автоматах до 1000—2000 штук в час в одногнездной форме, а на карусельных многошпиндельных — до 3—5 тысяч заготовок в час.

Прессованием можно получить полностью оформленные заготовки, не нуждающиеся в дополнительной механической обработке. Однако прессование таких заготовок в сложных и дорогих прессформах целесообразно только при крупносерийном и массовом производстве. При мелкосерийном производстве выгоднее прессовать плоские заготовки, подвергающиеся в дальнейшем механической обработке резанием. Таким же образом изготавливаются крупногабаритные высоковольтные конденсаторы, когда необходима однородность и плотность структуры.

Специфической особенностью способа прессования является необходимость специального прессовочного оборудования, мощных

и дорогих гидравлических прессов и дорогого рабочего инструмента — прессформ. Более крупные заготовки высотой и диаметром до 300 мм (иногда и выше) можно оформлять гидростатическим прессованием в эластичных формах. Заготовки, полученные гидростатическим прессованием, обладают однородностью и плотностью и пригодны для изготовления ответственных изделий. Прессование, так же как и горячее литье, является универсальным способом, пригодным для оформления всех керамических материалов.

Тонкие плоские заготовки (толщиной менее 0,3—0,4 мм) целесообразно изготавливать методом литья водных шликеров на органическую подложку с последующей вырубкой заготовок на штамповочных прессах.

Тонкие заготовки с высокой степенью плоскопараллельности могут быть получены шлифованием более толстых обожженных заготовок, оформленных прессованием на прессах-автоматах. Крупногабаритные изделия со сравнительно тонкими стенками толщиной до 20—40 мм целесообразно оформлять литьем водных шликеров в гипсовые формы. Этот способ также пригоден для оформления всех материалов, хотя в ряде случаев и требует создания специальной технологии.

Более просто и легко осуществляется литье масс, в состав которых входят минеральные пластичные вещества. Значительно сложнее литье заготовок из материалов, не содержащих пластичных глин. Литье изделий из безглинистых материалов может быть рекомендовано только для специализированных радиокерамических предприятий. Литье заготовок из материалов, содержащих пластичные глины, может быть рекомендовано для повсеместного употребления в тех случаях, когда заготовки не могут быть оформлены более производительными способами. Благодаря отсутствию специального сложного оборудования, простоте изготовления и дешевизне инструмента этот способ может быть применен как для изготовления отдельных деталей и их мелких серий, так и для оформления крупных серий заготовок.

Способ литья в гипсовые формы дает наиболее плотную и однородную упаковку частиц по сравнению с другими способами оформления и поэтому является рациональным для изготовления ответственных крупногабаритных изделий. Точность размеров при литье в гипсовые формы меньше, чем при других способах оформления заготовок, поэтому данный способ нецелесообразен для оформления заготовок с высокой точностью размеров.

Недостатками способа литья в гипсовые формы, ограничивающими его применение, являются низкая производительность процесса, малая оборачиваемость гипсовых форм, необходимость больших рабочих площадей для отливки и сушки форм и заготовок.

Массивные керамические изделия (сплошные и толстостенные трубчатые) могут быть оформлены из пластичного формовочного полуфабриката, полученного в мощных вакуум-мялках. Окончательная конфигурация заготовок достигается пластическим формо-

ванием во вращающихся гипсовых или металлических формах, с помощью вращающихся головок в неподвижных формах и механической обработкой резанием. Этот способ практически незаменим при изготовлении крупногабаритных высоковольтных изоляторов и подобных им изделий.

Благодаря большой производительности непрерывно действующего оборудования для подготовки пластичного формовочного полуфабриката и протяжки заготовок, а также специальных агрегатных станков для пластического формования и механической обработки эта технология экономически выгодна при производстве массовых изделий сложной конфигурации, имеющих форму тел вращения. Механическая обработка протянутых заготовок приемлема также для изготовления небольших штучных и мелкосерийных изделий, для оформления которых нецелесообразно изготовление специального прессовочного инструмента или форм для горячего литья.

Изделия постоянного поперечного сечения — трубки, оси, стержни с одним или несколькими каналами и другие изделия с постоянным профилем — изготавливаются из пластичного формовочного полуфабриката способом протяжки на поршневых винтовых или гидравлических и шнековых прессах. Этот способ является основным для оформления заготовок трубчатых низковольтных конденсаторов, оснований, сопротивлений, осей и т. д.

Технологические схемы изготовления различных изделий и более подробное рассмотрение различных способов и режимов оформления заготовок приведены ниже в соответствующих главах.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

ОФОРМЛЕНИЕ ЗАГОТОВОК СПОСОБАМИ ПЛАСТИЧНОГО ФОРМОВАНИЯ

7-1. СТРОЕНИЕ ПЛАСТИЧНОГО ФОРМОВОЧНОГО ПОЛУФАБРИКАТА

Общие замечания

Пластичное формование глиняного теста — наиболее древний способ оформления керамических заготовок.

В настоящее время способы пластичного формования сильно усовершенствовались и дифференцировались. Наряду с пластичными глинистыми массами пластичным формованием оформляются также и безглинистые материалы. Наиболее широко формование из пластичных масс применяется в производстве изделий тонкой керамики, хозяйственного фарфора и высоковольтного электротехнического фарфора.

В отечественной радиокерамической промышленности основным способом пластичного формования является протяжка. Реже при-

меняется пластичное формование в гипсовых формах, которое является главным способом изготовления высоковольтных изоляторов.

За рубежом применяется пластичное формование также и для оформления заготовок высоковольтных конденсаторов, в том числе дисковых.

В основе всех способов формования лежат пластично-формовочные свойства твердообразных структур пластичного формовочного полуфабриката (пластичной массы).

Природе пластичности тестообразной глинистой массы посвящено большое количество работ.

Многочисленные исследования П. А. Ребиндера, Н. Н. Серб-Сербиной, Н. В. Михайлова, Г. В. Куколева, С. П. Нечипоренко, В. С. Фадеевой и других советских ученых показали, что высокие формовочные свойства пластичных глинистых масс обуславливаются образованием при взаимодействии воды и глины пространственной коагуляционной структуры, обладающей присущим ей специфическим комплексом пластично-эластичных свойств. Физические и механические свойства таких структур, их текучесть и тиксотропия объясняются наличием между частицами глины тонких водных прослоек, резко уменьшающих действие молекулярных ван-дер-ваальсовых сил. Жидкие прослойки уменьшают прочность связи между частицами по сравнению с прочностью при непосредственном контакте и, снижая трение между частицами, действуют как смазка, определяющая пластичность, т. е. подвижность отдельных элементов структуры по отношению к соседним при сохранении между ними контакта через прослойки.

Физико-химические свойства пластичных формовочных полуфабрикатов глинистых керамических материалов определяют формой и размером частиц глинистых веществ и тощих компонентов, их адсорбционной способностью, соотношением и взаиморасположением в структуре полуфабриката. При этом огромное значение имеет специфический характер взаимодействия воды с глинистыми материалами, обусловленный некомпенсированным электрическим зарядом поверхности глинистых частиц.

В водной среде (технической или природной) в результате ионного обмена на поверхности глинистых частиц возникает некомпенсированный отрицательный электрический заряд, вследствие чего вся частица ведет себя как макроанион. Вокруг заряженной частицы в окружающей ее жидкости образуется катионная оболочка, электростатически связанная с зарядом поверхности. Наиболее близкий к частице слой оболочки прочно связан с глинистой частицей, а дальнейшие, обладая подвижностью, образуют вокруг частиц так называемую ионную атмосферу, или диффузный слой. Полярные молекулы воды, ориентируясь вокруг ионов диффузного слоя, образуют гидратные оболочки толщиной в несколько молекулярных слоев.

Пленочные гидратные оболочки, согласно Б. В. Дерягину, являются образованиями с соответствующим каждой данной тол-

щине оболочки комплексом структурно-механических свойств. Важнейшими из них являются упругость и расклинивающее давление на частицы глины. Под действием расклинивающего давления и оттягивающего электростатического притяжения катионов диффузной атмосферы в водной среде происходит поверхностное диспергирование глины. В результате диспергирования вокруг крупных гидратированных макроанионов глины возникает слой субмикрочастиц вплоть до коллоидных размеров, образующих при взаимодействии объемную решетчатую структуру геля, расположенную в ионной атмосфере вокруг основной частицы глины. Вследствие поверхностного гидратирования отщепившихся частиц увеличивается количество связанной глиной воды.

Вода в пластичном формовочном полуфабрикате в зависимости от степени взаимодействия с частицами глины и свойств подразделяется в первом приближении на гигроскопическую адсорбционно-связанную воду, диффузную воду и свободную воду двух видов — иммобилизованную в структуре глиняного геля и капиллярную, удерживаемую капиллярными силами.

Наиболее прочно связан с глинистой частицей первый мономолекулярный слой воды, сорбируемый сухой глиной из влажного воздуха с выделением тепла. По упорядоченности строения, плотности упаковки и свойствам вода в первом слое качественно отличается от свободной воды и приближается к кристаллическому твердому телу. Последующие слои молекул воды, удерживаемые, согласно Ф. Д. Овчаренко, за счет индуцированных водородных связей между молекулами воды, в ближайшем к поверхности и в последующих слоях постепенно теряют прочность связи с глиной, плотность и правильность строения. Диффузная вода, гидратирующая катионы диффузной оболочки макроаниона и образующая «толстую» пластичную гидратно-гелевую оболочку вокруг частиц глины, которая и является основным носителем специфических пластично-эластичных свойств тестообразных глинистых масс, — слабо связана с частицей глины и приближается по свойствам к свободной воде. Однако, так как она находится в силовом поле частиц глины и диффузных катионов, подвижность ее меньше, а вязкость значительно больше подвижности и вязкости свободной воды.

Количество связанной в полуфабрикате воды зависит от минеральной природы, дисперсности и емкости поглощения глины, свойств сорбированных ионов, концентрации и заряда ионов в окружающей водной среде. Вводя добавки электролитов, поверхностно-активных веществ и коллоидов, можно менять величину ионной атмосферы, а следовательно, толщину и плотность гидратно-гелевых оболочек и пластично-эластичные свойства полуфабриката.

Количество свободной воды зависит от дисперсности массы, поверхностного натяжения воды на границе с твердой фазой, размера и формы капилляров и степени уплотнения формовочного полуфабриката.

Структурообразование пластичного формовочного полуфабриката глинистых керамических масс, связанность и устойчивость высококонцентрированных суспензий твердых частиц тощих и глинистых компонентов масс обуславливается равновесием действующих между частицами через водные прослойки ван-дер-ваальсовых сил притяжения, вызывающих соединение твердых частиц (коагуляцию), и сил отталкивания, вследствие взаимодействия перекрываемых диффузных ионных атмосфер на частицах. Пластичность, эластичность и упругость структуры полуфабриката и связь между частицами глины во время процессов деформации сдвига структуры обеспечиваются силами взаимодействия между обломками рыхло связанной в диффузных слоях воды и геля между частицами. Прочность коагуляционной структуры формовочного полуфабриката зависит от размера и формы частиц и толщины водных прослоек, ослабляющих действие ван-дер-ваальсовых сил притяжения на наименее гидратированных участках частиц — выступах, гранях и ребрах, являющихся коагуляционными центрами.

Структурно-механические свойства пластичных формовочных полуфабрикатов на основе различных глин сильно отличаются друг от друга. Согласно В. С. Фадеевой, в зависимости от строения, дисперсности, формы частиц и свойств глин можно различать два типа структур высококонцентрированных глинистых суспензий.

Полуфабрикаты из масс с монтмориллонитовыми и монотермитовыми глинами (рис. 7-1) содержат глинистые частицы размером в доли микрона, которые покрыты развитыми относительно толстыми пластичными гидратными и гелевыми оболочками. Оболочки на монтмориллонитовых частицах состоят главным образом из воды, гидратирующей сильно развитую катионную оболочку частиц; пластичные оболочки на монотермитовых частицах состоят из геля, образовавшегося в результате гидратации поверхностно-диспергированных частиц глины. Находящиеся в полуфабрикате частицы тощих материалов с гидрофильной поверхностью, покрытые мономолекулярными слоями воды, взаимодействуют с глинистыми частицами через пластичные гидратные оболочки на последних и прослойки свободной воды. В случае наличия в полуфабрикате

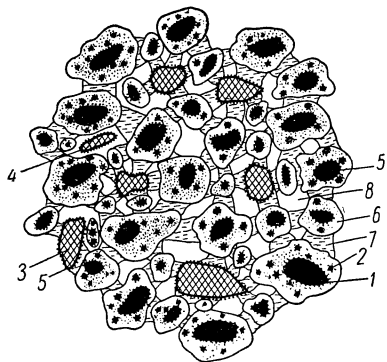


Рис. 7-1. Схема строения пластичных формовочных полуфабрикатов с монтмориллонитовыми и монотермитовыми глинами.

1 — частицы глины; 2 — обломки частиц глины, образующие гелевые оболочки вокруг основных частиц; 3 — частицы тощих материалов с гидрофильной поверхностью; 4 — частицы тощих материалов с гидрофобной поверхностью; 5 — молекулы воды адсорбционного слоя на поверхности частиц глин и гидрофильных тощих материалов; 6 — диффузная вода (в гелевых оболочках); 7 — свободная вода; 8 — поры.

гидрофобных частиц они плохо смачиваются водой или гидратными оболочками, вследствие чего уменьшается плотность структуры. Полуфабрикат содержит значительное количество воды — как связанной, так и свободной, — иммобилизованной в гелевых оболочках. Наличие толстых гидратных оболочек обуславливает исключительно коагуляционный характер структуры полуфабрикатов с большим содержанием этих глин и их хорошие формовочные свойства. При механическом воздействии на такие полуфабрикаты прежде всего осуществляется деформация толстых гидратно-гелевых оболочек на частицах глины; ориентация же последних происходит в незначительной мере и только при длительных деформирующих воздействиях.

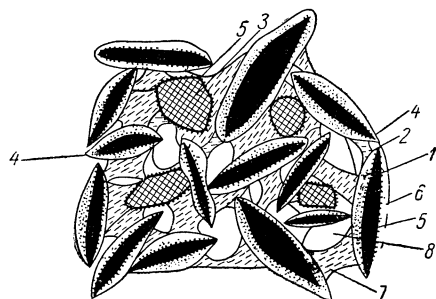


Рис. 7-2. Схема строения пластичных формовочных полуфабрикатов с каолиновыми и гидрослюдистыми глинами.

1 — частица глины; 2 — наименее гидратированный выступ (конец) частицы; 3 — частицы тощих компонентов; 4 — конденсационный центр (место контакта наименее гидрофилизованных участков частиц глины); 5 — адсорбционная вода; 6 — диффузная вода; 7 — свободная вода; 8 — поры.

Полуфабрикаты из масс с каолиновыми и гидрослюдистыми глинами (рис. 7-2) содержат удлиненные неизометрические частицы глин размером около микрона, покрытые относительно тонкими гидратными оболочками, имеющими малогидратированные участки, которые являются гидрофобными конденсационными центрами. Сравнительно большие размеры частиц и недостаточное развитие на них пластичных гидратных оболочек обуславли-

вают коагуляционно-конденсационный характер структуры и худшие формовочные свойства полуфабриката. При механическом воздействии на такой полуфабрикат происходит ориентация глинистых частиц с гидратными оболочками параллельно поверхности сдвига. Такая ориентация приводит к резкой анизотропии свойств структуры в направлении сдвига и перпендикулярно ему, различной огневой и воздушной усадке и появлению внутренних напряжений.

В соответствии с размерами частиц и развитием на них гидратных оболочек монтмориллонитовые и монотермитовые глины обладают значительно большей пластифицирующей и связующей способностью по отношению к тощим компонентам, чем каолиновые и гидрослюдистые.

В полуфабрикатах, содержащих оба типа глин, процесс ориентации неизомерных частиц затрудняется. Наличие большего количества тонкодисперсных тощих компонентов и частиц высокогидрофильных монтмориллонитовых и монотермитовых глин уменьшает ориентацию неизомерных частиц и улучшает изотропность и структурно-механические свойства формовочного полуфабриката.

Пластичный формовочный полуфабрикат с гидроорганическими пластификаторами

Керамические материалы, состоящие из стабильных окислов и солей, не гидролизующихся под действием воды и не имеющих сорбированного комплекса, не образуют при замешивании с водой структурированных суспензий пластичной массы. Даже при сильной гидрофильности керамической поверхности вода под действием поверхностного натяжения смачивает ее только тонким слоем, не образуя развитых гидратных оболочек с аномальной вязкостью.

Для получения пластичного формовочного полуфабриката необходимо введение органических или гидроорганических пластификаторов.

Пластичная масса из безглинистых материалов может быть получена тремя путями:

- 1) введением пластификатора, сорбирующегося на твердых частицах с образованием развитых структурированных оболочек;
- 2) введением в состав пластификатора органических веществ, сорбирующихся на керамической поверхности и могущих в результате сольватации их молекул образовывать вязкие развитые структурированные оболочки на зернах массы;
- 3) применением в качестве пластификатора очень вязких жидкостей, могущих механически захватывать твердые частицы.

В первых двух случаях механизм структурообразования формовочного полуфабриката состоит в образовании на дисперсных частицах керамического материала (твердой фазы) достаточно развитых структурированных оболочек пластификатора и соединения этих оболочек в обобщенную дисперсионную среду высококонцентрированной суспензии. Аномально-вязкие структурированные прослойки пластификатора между частицами обуславливают наличие взаимно переходящих подвижных и неподвижных коагуляционных связей между частицами.

В третьем случае предполагается отсутствие сил взаимодействия между твердой и жидкой фазами. Стабильность такой системы обуславливается очень большой вязкостью жидкости, препятствующей движению высокодисперсных частиц под действием сил тяжести (осаждение). Такая структура представляет наиболее просто построенную пластичную систему. Она может быть получена в широком интервале соотношений между твердой и жидкой фазами. Однако вследствие высокой вязкости жидкой фазы и отсутствия взаимодействия между жидкостью и твердыми частицами практически невозможно получить гомогенные высококонцентрированные системы. Понятие о такой системе как о макете пластичной массы, в которой связь осуществляется исключительно за счет когезионных связей между частицами жидкости, делает более наглядным значение аномальной вязкости жидкости в структурированных оболочках на твердых частицах. Применение вязкой жидкости, имеющей сродство к твердой фазе, усложняет картину увеличением вязкости

граничных слоев пластификатора, хотя и не меняет характера строения получаемой массы. Примером системы из минерального порошка и вязкой однокомпонентной жидкости являются замазки. Наиболее простой практически используемый в керамической технологии пластичный формовочный полуфабрикат получается при введении высоковязкого раствора или геля высокомолекулярных органических соединений. Так, для пластического формования изделий мономинерального состава в массу вводятся водные клеи и клейстеры вязкостью до 2000—4000 пуаз.

Растворы высокомолекулярных соединений имеют внутреннюю структуру, обусловленную цепным строением их больших гибких

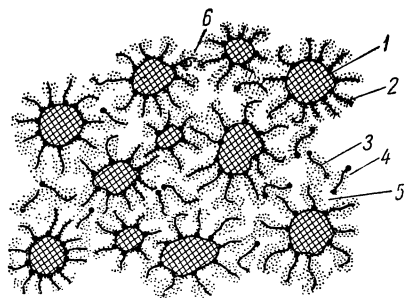


Рис. 7-3. Схема строения пластичных формовочных полуфабрикатов из безглинистых керамических масс с водными растворами связующих веществ.

1 — частицы массы (тощие); 2 — поверхностно-активные молекулы высокомолекулярных связующих веществ, сорбированных на поверхности частиц массы; 3 — то же, находящиеся между частицами в жидкой фазе; 4 — молекулы воды в развитых гидратных оболочках на молекулах связующих веществ; 5 — поры; 6 — обобщенные молекулы воды.

молекул и действием между ними ван-дер-ваальсовых сил. На молекулах связующего вещества при растворении образуются сольватные оболочки моно- или полимолекулярной толщины.

При применении в качестве пластификаторов высоковязких гелей (вязкостью порядка нескольких тысяч пуаз) коагуляционное структурообразование основано на собственной нормальной вязкости этих растворов, достаточной для образования коагуляционных связей между частицами.

При использовании сравнительно маловязких растворов поверхностно-активных высокомолекулярных соединений пластификация происходит по второму механизму за счет сорбции

сольватированных связующих молекул высокомолекулярного соединения на поверхности минеральных частиц (рис. 7-3). Вокруг сорбированных молекул высокомолекулярного вещества остаются сольватные (в случае применения водных растворов — гидратные) оболочки, средние слои которых обобщены между молекулами высокомолекулярных соединений, сорбированных на соседних керамических частицах. Толщина пластичных оболочек определяется длиной молекул высокомолекулярного соединения. Аномальная вязкость в сорбированных оболочках обуславливает возникновение связанной структуры пластичного формовочного полуфабриката с коагуляционными связями между твердыми частицами.

Пластичный полуфабрикат получают также при совместном введении тонкодисперсного сухого связующего вещества и пластифицирующей жидкости. Введенная жидкость частично расходуется на набухание и растворение связующего вещества, а частично непо-

средственно смачивает поверхность керамических частиц. Строение полученных полуфабрикатов (рис. 7-4) более сложно, чем при введении связки в виде раствора, и более напоминает строение массы из тощих и пластичных компонентов и воды. Поскольку часть введенной жидкости сорбируется непосредственно на керамических частицах, концентрация связующего вещества в жидкости оказывается большей, чем при введении этого вещества целиком в виде раствора.

Пластичная масса, полученная при смешении керамического порошка с растворами связующих веществ или с сухим связующим веществом и соответствующим растворителем, обладает достаточной связанностью и пластической прочностью, но очень тиксо-тропна и не имеет необходимой пластичности. Большие изогнутые молекулы связующего вещества при деформации массы создают повышенное внутреннее трение, что приводит к необходимости приложения значительных деформирующих усилий.

Увеличение пластичности может быть достигнуто введением смазывающих веществ, уменьшающих трение между гидроорганическими оболочками и облегчающих их скольжение под действием деформирующего усилия. В этом случае при меньшем содержании пластификатора достигается достаточная пластичность за счет образования многослойных пластичных оболочек.

На рис. 7-5 схематично показано строение пластичного формовочного полуфабриката из дисперсной керамической массы и эмульсионного гидроорганического пластификатора, состоящего из сухого гидрофильного связующего вещества (декстрина), воды и масла. Предварительно смешиваются сухие тонкодисперсные порошки керамической массы и гидрофильного связующего вещества. Затем при одновременном или последовательном введении воды и масла происходит избирательное смачивание водой минеральных частиц массы (мономолекулярными слоями) и связующих веществ (полимолекулярными слоями). Образуются развитые гидроорганические оболочки на частицах массы. Масло, обладающее меньшим поверхностным натяжением, а следовательно, и меньшей поверхностной активностью, чем вода, располагается внешними слоями

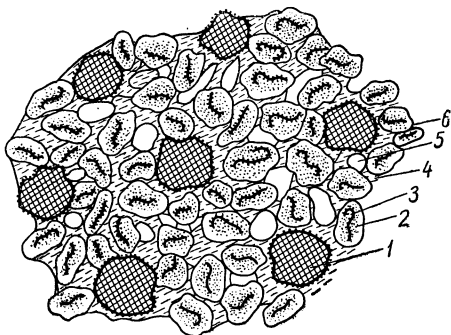


Рис. 7-4. Схема строения пластичного формовочного полуфабриката безглинистой керамической массы с сухим связующим веществом и пластифицирующей жидкостью.

1 — частица массы; 2 — вода в гидратных оболочках связующих веществ; 3 — частица связующего вещества; 4 — свободная вода; 5 — поры; 6 — условная граница гидратных оболочек соседних молекул органического связующего вещества с обобщенными слоями воды.

вокруг оболочек из связующего вещества и воды, образуя наружный слой пластичных оболочек на зернах массы. Таким образом, в полученном пластичном формовочном полуфабрикате связанность структуры осуществляется через масляные прослойки, разделяющие гидроорганические оболочки.

Эмульсионные пластификаторы из нефтяных или растительных масел и водных растворов высокомолекулярных связующих веществ (поливинилового спирта, карбооксиметилцеллюлозы, метилцеллюлозы и т. д.) получили применение при приготовлении пластичного

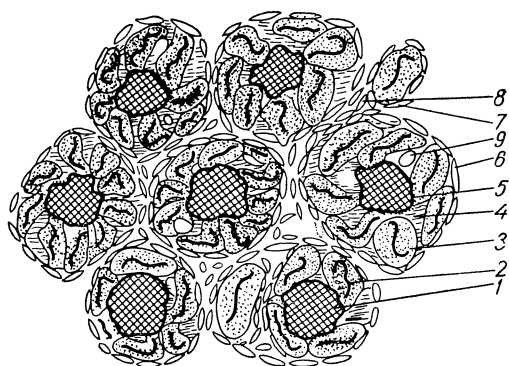


Рис. 7-5. Схема строения пластичного формовочного полуфабриката из безглинистой керамической массы, сухого связующего вещества, воды и масла.

1 — частицы массы; 2 — мицеллы связующего вещества; 3 — вода в гидратных оболочках мицелл связующего вещества; 4 — свободная вода; 5 — вода сорбированная на частицах массы; 6 — масло в наружных пленочных оболочках на комплексах из массы и гидратированных мицелл связи; 7 — масло в наружных пленочных оболочках на гидратированных мицеллах связи; 8 — масло в промежутках между комплексами; 9 — поры.

формовочного полуфабриката из многих безглинистых керамических материалов — на основе титанатов, цирконатов и станнатов.

Для пластификации некоторых безглинистых масс, а также масс на основе двуокиси титана и двуокиси циркония с небольшим содержанием пластичных веществ применяется эмульсионный пластификатор, компоненты которого вводятся в массу постепенно: сначала сухое тонкодисперсное связующее вещество (декстрин или эфир целлюлозы), затем вода и масло.

Образование коагуляционных структур пластичного формовочного полуфабриката как с минерало-водными пластификаторами (у масс с пластичными глинами), так и с гидроорганическими пластификаторами происходит при интенсивном механическом воздействии. При этом протекают процессы смачивания пластификатором поверхности минеральных компонентов с образованием структурированных пластично-вязких оболочек, уплотнение и частичное

обезвоздушивание массы с деформацией и перераспределением оболочек.

Сорбированные на частицах массы гидроорганические оболочки сливаются в единую дисперсионную среду высококонцентрированной структурированной суспензии. Структурные связи между частицами массы в формовочном полуфабрикате с гидроорганическими пластификаторами осуществляются или через граничные слои гидроорганических оболочек, или через масляные прослойки между этими оболочками.

Выбор рецептуры гидроорганического пластификатора производится в зависимости от состава и свойств керамического материала и назначения пластичного формовочного полуфабриката.

Крупногабаритные заготовки из безглинистых материалов изготавливаются часто с белково-углеводными пластификаторами на основе растительных белков и углеводов. Так, для получения пластичного формовочного полуфабриката из корунда применяется клейстер из пшеничной или ржаной муки тонкого помола, обработанной щелочами (каустической содой или нашатырным спиртом).

Пластичный формовочный полуфабрикат из безглинистых керамических материалов, предназначенный для протяжки тонкостенных трубчатых заготовок керамических конденсаторов, готовится с эмульсионными гидроорганическими пластификаторами. В состав этих пластификаторов входит вода или раствор высокомолекулярного связующего вещества и высыхающее (тунговое) или невысыхающее (трансформаторное) масла. Часто для повышения механических характеристик полуфабриката вводятся набухающие органические связки (декстрин) и гелеобразующие вещества (агар-агар).

В пластификаторы вводятся также другие органические добавки: одноатомные спирты, улучшающие смачивание и предотвращающие образование пены, многоатомные спирты — глицерин и этиленгликоль, пластифицирующие высокомолекулярные связующие вещества и другие поверхностно-активные вещества, улучшающие смачивание твердых частиц пластификатором. Иногда для придания заготовкам повышенной механической прочности и влагостойкости в пластификатор вводится также поликонденсационная водорастворимая мочевино-формальдегидная смола (МФ-17). Полученный пластичный формовочный полуфабрикат имеет сложное строение. Его коагуляционная структура при сушке и термообработке необратимо переходит в конденсационную, обладающую большой механической прочностью.

7-2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПЛАСТИЧНОГО ФОРМОВОЧНОГО ПОЛУФАБРИКАТА

Полуфабрикат, предназначенный для пластичного формования, должен обладать следующими свойствами:

1. Способностью деформироваться при приложении усилия сдвига, превышающего предел текучести.

2. Деформация должна происходить без разрыва сплошности структуры, при наличии коагуляционной связи между движущимися частицами через прослойки жидкости.

3. Пластическая вязкость структуры при деформации должна быть сравнительно малой, чтобы обеспечить высокую производительность оборудования.

4. Необходимая пластическая вязкость должна достигаться при приложении напряжений сдвига, не превышающих предела прочности, во избежание появления напряжений и структурных дефектов в заготовке.

5. После снятия деформирующего усилия полуфабрикат должен сохранять полученную форму.

Приготовление пластичной тестообразной массы как с глинистыми, так и с органическими связующими веществами может производиться двумя основными способами — шликерным и бесшликерным.

Шликерный способ приготовления пластичного формовочного полуфабриката

При изготовлении пластичного формовочного полуфабриката из радиокерамических материалов, содержащих достаточное количество минеральных пластичных глин, для которых не требуется введения органических связующих и пластифицирующих веществ, применяется схема, основанная на мокром помоле и смешении (рис. 7-6). По этой схеме готовятся пластичные массы из высокоглиноземистых корундовых и корундо-муллитовых материалов, пластичного стеатита и других материалов, содержащих более 10% пластичных глин и бентонитов.

После предварительной подготовки, состоящей главным образом из дробления, обогащения и обжига, а также сухого помола, исходные компоненты размалываются в ротационных шаровых мельницах мокрого помола. Предварительно измельчаются тощие компоненты, в которые рекомендуется вводить 5% глины (для увеличения вязкости и поддержания компонентов во взвешенном виде) и 1% сульфитно-спиртовой барды (ПАВ для интенсификации помола). После достижения необходимой тонины помола, характеризующейся обычно остатком на сите № 0063 или 0056, добавляется оставшееся количество глин и бентонитов и производится смешение — совместный помол в течение 4—8 час. В отдельных случаях смешение с предварительно диспергированными и процеженными пластичными компонентами производится в пропеллерных мешалках, как это принято в производстве электротехнического и хозяйственного фарфора.

По окончании помола масса через вибросито и электромагнитный фильтр-сепаратор выгружается в пропеллерную мешалку, где усредняется в жидком виде с другими партиями массы. Из пропеллерной мешалки шликер мембранным насосом перекачивается

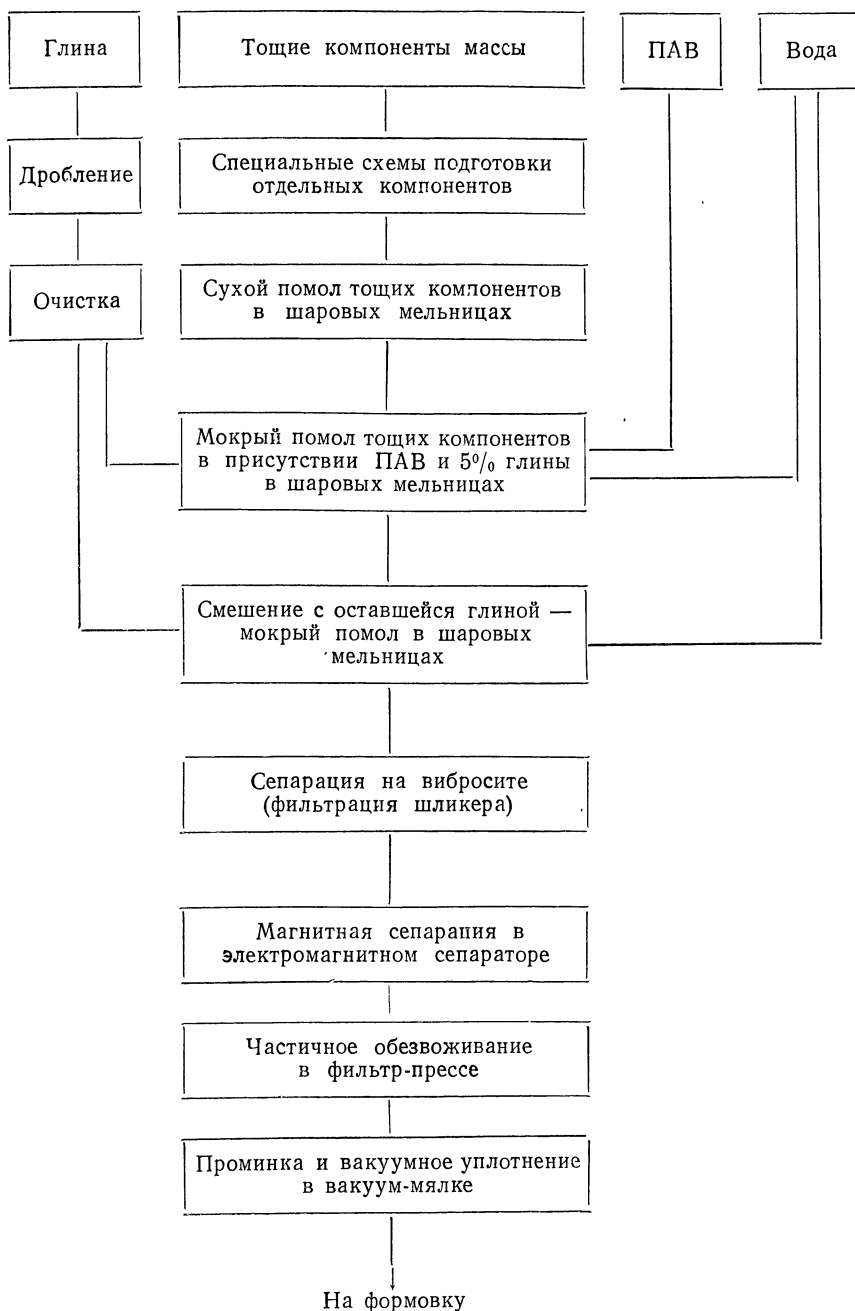


Рис. 7-6. Технологическая схема шликерного способа приготовления пластичного формовочного полуфабриката.

в фильтр-пресс, где из него отжимается большая часть воды. Иногда обезвоживание производится в вакуумных или прессовых барабанных фильтрах и электрофоретических установках. Частично обезвоженная масса в виде коржей или пластов поступает на вылеживание или на проминку и вакуумное уплотнение. Иногда проминка массы производится в катковых массомялках, например, типа Фора. На современных радиокерамических предприятиях процесс проминки совмещается с вакуумированием массы в вакуумных массомялках.

Применение мокрого способа приготовления массы основывается на хорошем диспергировании минеральных пластичных компонентов в жидкой среде. Наилучшее диспергирование достигается при пропускании острого пара.

Наличие большого количества основных и вспомогательных процессов по очистке, перекачиванию насосами, сепарации и хранению, а также большая длительность технологического процесса являются недостатками шликерного способа.

Бесшликерный (сухой) способ приготовления пластичного формовочного полуфабриката

При приготовлении пластичной массы из высокочастотных керамических материалов, не содержащих пластичных глин или содержащих их в недостаточном количестве, применяется схема (рис. 7-7), основанная на сухом вибрационном помоле и смешении полученной сухой массы с гидроорганическими пластификаторами.

Имеются два варианта бесшликерного приготовления полуфабриката с одновременным введением всех компонентов пластификатора в виде эмульсии и с отдельным введением связки и пластифицирующей эмульсии.

Керамическая масса для изготовления полуфабриката по бесшликерному способу готовится сухим помолом в вибрационных шаровых мельницах.

Смешение массы с предварительно подготовленным гидроорганическим пластификатором, вводимым в виде раствора или эмульсии, производится в различных смесителях. Во время смешения получаемая масса частично проминается, уплотняется и обезвоздушивается. Окончательная проминка и обезвоздушивание полуфабриката производятся в вакуум-мялках. По этой же схеме может готовиться также пластичный формовочный полуфабрикат из материалов с минеральными пластичными глинами. В последнем случае сухим вибрационным помолом должна готовиться смесь только тощих компонентов. Минеральные пластичные вещества, пептизированные с помощью пара и щелочных поверхностно-активных пептизаторов, вводятся в жидком диспергированном состоянии.

Бесшликерный способ получения пластичного формовочного полуфабриката из масс, содержащих пластичную глину, целесообразен при изготовлении сравнительно небольших партий массы,

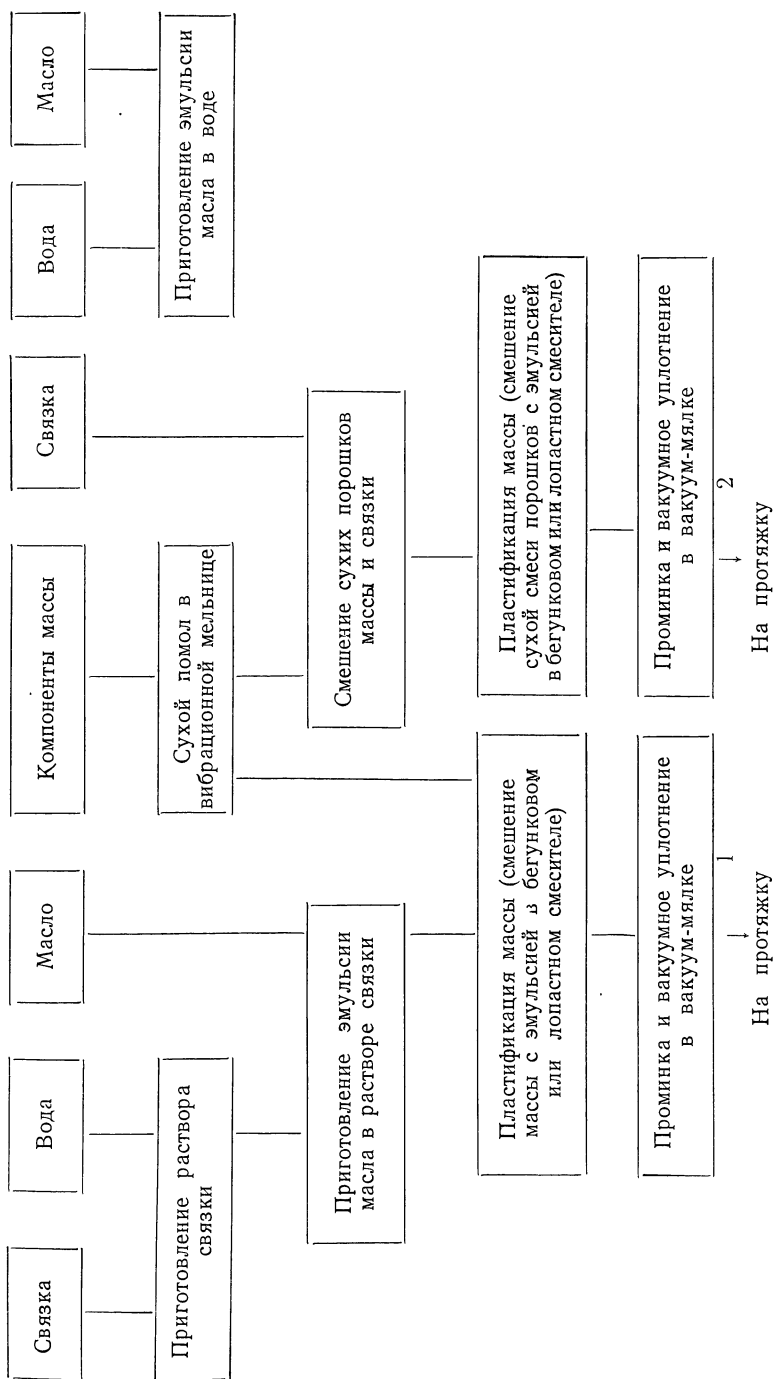


Рис. 7-7. Технологическая схема бесшликерного способа приготовления пластичного формовочного полуфабриката.
 1 — схема приготовления полуфабриката на эмульсии масла в растворе связки; 2 — схема приготовления полуфабриката с сухой связкой и эмульсией масла в воде.

так как смешение тощих и глинистых компонентов производится на оборудовании малой емкости, а усреднение может производиться только на вакуум-мялках.

Вариантом бесшликерного способа является схема с отдельным введением связки и эмульсии. Предварительно сухая масса смешивается с тонкодисперсным сухим связующим веществом, например порошком декстрина. Затем полученная смесь увлажняется пластифицирующей эмульсией.

При приготовлении бесшликерным способом больших партий формовочного полуфабриката вместо периодически действующих бегунковых смесителей целесообразно применение двухвальных лопастных или шнековых смесителей непрерывного действия. По этому способу в смесителе предварительно смешиваются тонкодисперсные сухие компоненты, после чего смесь в том же смесителе увлажняется пластификатором, подаваемым через форсунку под давлением, и перемешивается с ним. Смесь перемещается в последней части того же смесителя. Полученная масса поступает в вакуум-мялку, где обезвоживается и уплотняется. Возможно конструктивное решение всей схемы в одном агрегате.

Процессы и аппараты технологической схемы приготовления пластичного формовочного полуфабриката

При приготовлении пластичной массы шликерным способом шликер получают обычно мокрым помолом в ротационных шаровых мельницах. Иногда пластичные компоненты вводятся в шликер в пропеллерной мешалке.

При изготовлении некоторых радиокерамических материалов, когда вреден даже незначительный намол окислов алюминия и кремния, масса готовится сухим вибрационным помолом. В этом случае приготовление шликера производится из готового тонкодисперсного материала кратковременным мокрым помолом в шаровых ротационных мельницах или смешением в пропеллерных мешалках. Приготовленный шликер содержит от 40 до 60% воды. Для получения пластичного формовочного полуфабриката часть воды надо удалить. Шликер до обезвоживания должен непрерывно перемешиваться в пропеллерных или других интенсивных мешалках, чтобы предотвратить осаждение крупных частиц и компонентов с большим удельным весом. Расслоение и неоднородность шликера может вызвать нарушение химического и минералогического состава массы.

Удаление избыточной воды обычно производят отжатием — фильтр-прессованием через плотный материал, задерживающий твердые частицы массы с водой, прочно связанной в гидратных оболочках, и пропускающий избыточную несвязанную воду, а также воду из периферийных слоев гидратных оболочек. Остаточная влажность коржа зависит от давления и времени фильтр-прессования (рис. 7-8), толщины коржа и температуры. Основным фактором,

определяющим влажность коржей, является величина максимального давления фильтрации. При прочих равных условиях вода из структурированных гидратных оболочек более интенсивно удаляется при повышении давления фильтр-прессования. При удлинении времени фильтрации удаление воды происходит до известного предела, после чего при данном давлении отжатие прекращается и влажность становится почти постоянной.

При постоянном давлении и достаточном времени фильтр-прессования остаточная влажность не зависит от толщины отжимаемого коржа. Нагрев шликера ускоряет процесс влагоотдачи, но не меняет конечную влажность. Таким образом, регулирование влажности коржей может производиться только изменением давления фильтр-прессования.

Процесс фильтр-прессования в многорамных фильтр-прессах является периодическим, он сопряжен с большой затратой тяжелого ручного труда. В настоящее время проводятся исследования по частичному обезвоживанию шликера в непрерывных барабанных вакуумных и прессовых устройствах, а также способом электрофореза.

Проминка и уплотнение являются основными операциями при изготовлении пластичного формовочного полуфабриката из коржей массы. Эти операции предназначены для усреднения всех компонентов, удаления воздуха и уплотнения с созданием однородной связанной структуры формовочного полуфабриката.

Применявшиеся ранее массомялки, проминающие массу между вращающимися валками, и тоншейдеры с шнекообразными ножами плохо удаляли находящийся в массе воздух и недостаточно хорошо уплотняли и перемешивали массу.

В настоящее время основным оборудованием для проминки и уплотнения массы являются вакуумные массомялки, объединяющие операции усреднения и проминки с операциями обезвоздушивания и уплотнения (рис. 7-9).

Принцип работы вакуумной массомялки состоит в том, что она измельчает шнековыми ножами коржи, после чего измельченная масса продавливается этим же шнек-прессом через решетку в вакуумную камеру, где она обезвоздушивается при остаточном давлении 10—40 мм рт. ст.

Попавшая в вакуумную камеру масса имеет форму тонких нитей или полос. Поэтому находящиеся в массе воздушные пузырьки оказываются на поверхности или очень близко к поверхности

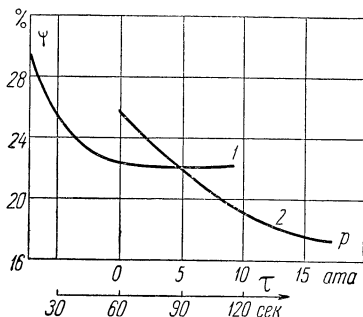


Рис. 7-8. Зависимость влажности коржей от времени фильтр-прессования (1) и давления фильтр-прессования (2).

массы. Воздух из пузырьков, находящихся на поверхности, беспрепятственно удаляется, а воздух из пузырьков внутри слоя уплотненной массы проходит через этот слой за счет разности давления воздуха в пузырьке и в вакуумной камере.

После вакуумной камеры диспергированная масса вновь проминается и уплотняется в прессующем шнеке и выходном коническом мундштуке.

Для полного обезвоздушивания массы процесс вакуумирования должен повторяться несколько раз. При многократной обработке в высоком вакууме удаляется частично и вода. Это, однако, не

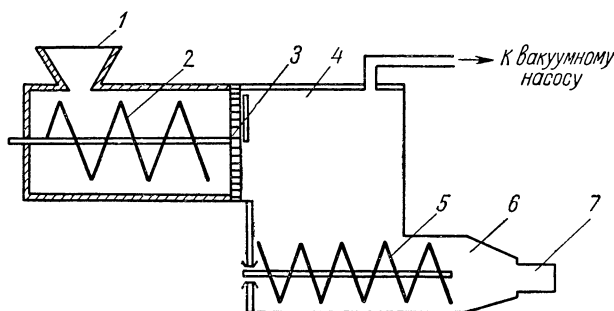


Рис. 7-9. Принципиальная схема вакуум-мялки (вакуум-шнекпресса).

1 — загрузочная воронка; 2 — питающий механизм; 3 — режущий аппарат; 4 — вакуум-камера; 5 — прессующий шнек; 6 — коническая головка; 7 — мундштук.

ухудшает структурно-механические свойства, так как удаляется отошитель — воздух.

В первых конструкциях вакуум-мялок мешалка для предварительной подготовки массы, вакуумная камера и прессующий шнек были расположены на одной оси. В более современных конструкциях эти узлы расположены на разных уровнях. Такая конструкция дает возможность увеличить объем вакуум-мялки и время вакуумирования, что способствует более полному обезвоздушиванию за один проход. Дальнейшее улучшение вакуумирования за один проход может быть достигнуто применением агрегатов с несколькими вакуумными камерами. Такая конструкция устраняет дополнительный подсос воздуха, неизбежный при измельчении массы в питающем устройстве во время загрузки массы в вакуум-мялку. Однако многократные вакуум-мялки резко увеличивают объем массы, остающейся внутри мялок, поэтому они могут применяться только в самых крупных производствах.

Приготовленный в вакуум-мялке пластичный формовочный полуфабрикат имеет лучшие структурно-механические свойства, чем полученный в ударных и валковых массомялках.

Требования к комплексу свойств подготовленного формовочного полуфабриката определяются способом оформления заготовок из

него. Если полуфабрикат предназначен для изготовления деталей в гипсовых формах, то влажность и пластичность его должны быть больше, чем при формировании в металлических формах или протяжке. Соответственно изменяются рабочее давление, мощность вакуум-малки и характер привода.

Получение пластичного формовочного полуфабриката бесшликерным способом из дисперсного керамического порошка и гидроорганического пластификатора осуществляется так же, как и при изготовлении полуфабриката из коржей глинистых материалов при интенсивном механическом воздействии. Процесс смешения массы с пластификатором целесообразно объединять с процессом уплотнения и структурирования формовочного полуфабриката с деформацией полученных пластичных оболочек и частичным удалением находящегося на частицах воздуха. Поскольку получаемая при смешении пластичная масса очень вязка и плотна, процессы приготовления и уплотнения должны производиться в мощных смесителях, особенно для высококонцентрированных вязких материалов. Для этой цели пригодны три типа смесителей: двухвальный с коленчатыми валами, однокатковый бегунковый и шнековый двухвальный.

Двухвальный смеситель периодического действия представляет собой корыто, состоящее из двух ссмыкнутых посредине неполных цилиндров и двухколенчатых валов Z-образной формы, связанных зубчатой передачей и вращающихся навстречу друг другу. В таком смесителе можно производить сухое смешение порошкообразных материалов, их увлажнение и проминку; усреднение, проминка и уплотнение массы в двухвальных смесителях происходят хуже, чем в однокатковом бегунковом смесителе.

Бегунковый смеситель для приготовления пластичного формовочного полуфабриката представляет собой «тарелку», в которой вращается система из катка и скребка.

В бегунах с вращающейся «тарелкой» каток со скребками расположен эксцентрично «тарелке» и вращается в противоположную сторону. Эксцентричное расположение осей тарелки и перемещающего устройства приводит к сложной траектории движения рабочих органов и смешиваемых компонентов.

Сочетание вращающихся катка и лопаток обеспечивает интенсивное и высококачественное смешение керамического порошка с пластификатором. Наличие тяжелого катка, растирающего и уплотняющего массу, оказывает благоприятное воздействие на структурирование массы и способствует ее частичному обезвоздушиванию. Благодаря этому смешение и структурирование пластичной массы происходят быстрее, чем при приготовлении ее в двухвальном смесителе с коленчатыми валами (30 мин вместо 90 мин). Качество смешения также значительно лучше.

Бегунковые смесители и смесители с коленчатыми валами вследствие периодичности их загрузки удобны в производстве ма

лого количества смешиваемого материала, например при приготовлении массы для протяжки тонкостенных трубчатых заготовок низковольтных конденсаторов. Однако периодичность в работе и связанная с этим небольшая производительность являются недостатками, затрудняющими автоматизацию производства.

При крупном производстве пластичного формовочного полуфабриката, например для изготовления оснований сопротивлений и высоковольтных изоляторов из безглинистых материалов, целесообразно использование двухвальных шнековых смесителей непрерывного действия. Такой смеситель представляет собой корыто, в котором вращаются с различной скоростью в противоположных направлениях два лопастных вала или шнека, связанных зубчатой передачей. Шнек или лопасти вала, совершающего большее число оборотов, направлены так, чтобы подавать смешанную массу к выходному отверстию. Вал с меньшим числом оборотов для более интенсивного смешения имеет лопасти, направленные в противоположную сторону. Введение пластификатора в сухой порошок массы производится при помощи форсунки или перфорированной трубы, расположенной над смешивающими валами.

Противоточный двухвальный смеситель особенно удобен при применении жидких пластификаторов. Однако при некотором изменении он пригоден и для смешения сухой керамической массы с порошкообразными связующими веществами. Для этой цели в начальную часть смесителя одновременно подаются двумя питателями порошкообразные тонкодисперсные сухие компоненты — керамический материал и связующее вещество. Эти компоненты перемешиваются в сухом состоянии в первой четверти смесителя. Введение жидкого пластификатора производится во второй четверти смесителя. Во время прохождения массы по остальным частям смесителя достигается достаточно интенсивное и качественное смешение, уплотнение и структурирование массы.

Гомогенность смешанной массы зависит от времени смешения. В зависимости от свойств применяемого материала и пластификатора устанавливается определенное время смешения материала. Регулировка смешения производится изменением передаточного числа шестерен валов. Производительность двухвального смесителя — от 1 до 15 $\text{м}^3/\text{час}$ при потребляемой мощности от 0,6 до 10 квт .

Еще одним преимуществом двухвального противоточного смесителя непрерывного действия является возможность его герметизации, исключающей возможность запыления помещения. Смеситель непрерывного действия может быть совмещен в одном агрегате с вакуум-мялкой. В этом случае лопастной или шнековый вал, вращающийся с большей скоростью, является одновременно питателем вакуум-мялки, подающим смешанную массу через фильерную решетку в вакуумную камеру. При этом во время прохождения массы через затвор вакуум-мялки и фильерную решетку происходит дополнительное уплотнение и гомогенизация. Уплотнение за-

вершается в прессующем шнеке, головке и мундштуке вакуум-малки.

Пластичный формовочный полуфабрикат безглинистой массы с гидроорганическими пластификаторами, приготовленный в смесителях, должен подвергаться такому же вакуумному уплотнению, как и коржи, полученные на фильтр-прессе из шликера.

Вакуумирование формовочного полуфабриката с органическими пластификаторами происходит на том же оборудовании, что и вакуумирование пластичных глинистых масс.

Для вакуумирования полуфабриката с гидроорганическими пластификаторами весьма важно качество смешения и уплотнения поступающей на вакуумную проминку массы. При плохо смешанной и мало уплотненной массе, в особенности с пластификатором, плохо смачивающим данный материал, во время вакуумной проминки происходит значительное разжижение массы. Это объясняется тем, что вследствие отошающего действия заключенного в массе воздуха на пластификацию идет значительно большее количество пластификатора, чем требуется для образования предельно концентрированной бинарной системы из частиц массы и пластификатора. После удаления находящегося в массе воздуха увеличивается толщина жидких прослоек между твердыми частицами, вследствие чего уменьшаются силы связи между ними. Предел текучести делается столь малым, что не может обеспечить сохранение формы заготовки, и последняя деформируется под действием сил тяжести.

7-3. ОСНОВНЫЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТИЧНОГО ФОРМОВОЧНОГО ПОЛУФАБРИКАТА

Тестообразная керамическая масса — пластичный формовочный полуфабрикат — с точки зрения физико-химической механики есть высококонцентрированная структурированная суспензия частиц массы в воде или гидроорганическом пластификаторе. Связанность полуфабриката объясняется силами взаимодействия структурированных оболочек жидкой фазы на твердых частицах и образованием в суспензии пространственной решетки из твердых частиц массы, между которыми через прослойки жидкости действуют ван-дер-ваальсовы молекулярные силы (притяжения). Наличие жидких прослоек между твердыми частицами обуславливает специфические свойства коагуляционной структуры полуфабриката. Они ослабляют взаимодействие между частицами и, действуя как смазка, позволяют им скользить по соседним частицам без нарушения сплошности структуры. В процессе скольжения между движущимися частицами сохраняются подвижные связи — взаимодействие между структурированными оболочками воды или геля или масла (в многослойном пластификаторе), находящимися на движущихся твердых частицах. После завершения деформации скольжение частиц прекращается и между твердыми частицами восстанавливаются неподвиж-

ные связи за счет действия ван-дер-ваальсовых молекулярных сил. Таким же образом происходит тиксотропное восстановление структуры после ее полного разрушения.

Согласно П. А. Ребиндеру, коагуляционные структуры полуфабриката независимо от механических свойств твердых структурных элементов — частиц массы обладают присущим им специфическим комплексом упругих, эластичных, пластичных и вязкостных свойств, связанным с особенностью их строения. Эти свойства обусловлены характером коагуляционных связей через тонкие прослойки жидкости в местах контакта частиц.

Степень развития свойств коагуляционных связей зависит от размера и формы твердых частиц, физико-химических свойств их поверхности, количества, строения и свойств жидкой фазы, находящейся между твердыми частицами, и характера взаимодействия твердой и жидкой фаз. Одним из основных положений, определяющих твердообразность структуры формовочного полуфабриката, является характер процессов релаксации напряжений и, связанных с хаотическим тепловым движением. Понятием «релаксация» обозначается процесс постепенного рассасывания упругих напряжений сдвига при постоянстве первоначальной деформации, т. е. рассеивания запасенной в деформированном теле упругой энергии, переходящей постепенно в тепло и ускоряющей тепловое движение молекул тела (колебательное в твердой фазе, поступательное в жидкой).

Временем релаксации напряжений θ называется время, в течение которого напряжения спадут на определенную существенно заметную величину. Твердые тела имеют время релаксации намного больше времени наблюдения (например, 1 сек). Время релаксации пластичных формовочных полуфабрикатов составляет сотни и даже тысячи секунд, тогда как среда дисперсной системы — вода в свободном состоянии имеет время релаксации $\theta \approx 10^{-23}$ сек.

Коагуляционные структуры пластичного формовочного полуфабриката относятся к условно-пластичным твердообразным телам. Наиболее полно такие структуры характеризуются комплексом прочностных и деформационных параметров, определяемым по кривым развития и спада во времени деформации сдвига под действием приложенного к ним напряжения сдвига.

Основными характеристиками являются модули упругости сдвига: истинный или условно-мгновенный модуль упругости $E_{уп}$, эластический E_e и упруго-эластический $E_{упэ}$; значения эффективной вязкости η , начиная с наибольшей предельной вязкости практически неразрушенной структуры η_0 и кончая наименьшей постоянной вязкостью полностью разрушенной структуры η_p ; пластические условные постоянные вязкости η_0^* и η_p^* ; условные граничные напряжения сдвига — статический предел текучести $\sigma_{ст}$, предел напряжения практически неразрушенной структуры σ_n , динамический предел текучести σ_d , предел напряжения практически разру-

шенной структуры $\sigma_{пр}$ и предел напряжения полностью разрушенной структуры σ_p .

Условно-мгновенный модуль упругости $E_{ун}$ соответствует упругой относительной деформации $\Delta_{ун}$, развивающейся после наложения напряжения сдвига и исчезающей после снятия напряжения со скоростью звука в данной среде.

Эластический модуль E_s соответствует деформации упругого последствия, сопровождаемой переходом запасенной упругой энергии в тепловую.

Упруго-эластический модуль $E_{упэ}$ соответствует полному развитию упругой и эластической относительных деформаций $\Delta_{упэ}$. Он заменяет условно-мгновенный модуль упругости и эластический модуль в тех случаях, когда упругую и эластическую деформации нельзя точно разграничить во времени.

Структурно-механические свойства полуфабриката наглядно характеризуются реологическими кривыми зависимости скорости относительной деформации (градиента скорости):

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = v$$

и эффективной вязкости η от приложенного напряжения сдвига σ (рис. 7-10).

Следует иметь в виду, что между тремя вышеприведенными характеристиками полуфабриката существует математическая связь:

$$v = \frac{\sigma}{\eta},$$

обуславливающая ход кривых на рис. 7-10.

В истинных упруго-пластичных телах при напряжениях сдвига, меньших истинного предела текучести, течение полностью отсутствует. В условно-пластичной коагуляционной структуре полу-

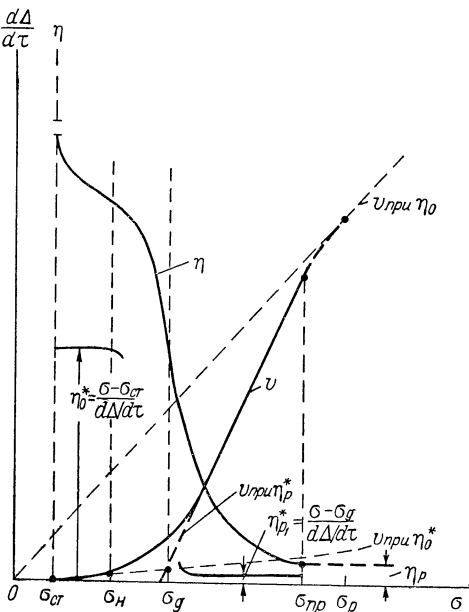


Рис. 7-10. Реологические кривые зависимости скорости деформации $v = \frac{d\Delta}{d\tau}$ и эффективной вязкости η от приложенного напряжения сдвига σ .

фабриката, где имеется не истинный, а условный статический предел текучести $\sigma_{ст}$, при действующих напряжениях сдвига, меньших $\sigma_{ст}$, происходит медленное течение типа ползучести с постоянной максимальной вязкостью η_0 . При таком течении разрушение структуры практически не происходит, так как разрывающиеся при течении неподвижные коагуляционные связи благодаря медленности потока успевают восстановиться, при этом во время течения между частицами продолжают существовать подвижные связи через обобщенные жидкие прослойки. При превышении напряжения сдвига условного статического предела текучести $\sigma_{ст}$ происходит резкое падение эффективной вязкости вследствие быстро возрастающего разрушения структуры. С дальнейшим увеличением напряжения разрушение структуры продолжает резко возрастать, а вязкость падать.

При полном разрушении структуры ниже граничного напряжения σ_p вязкость становится наименьшей постоянной предельной вязкостью η_p полностью разрушенной структуры, соответствующей вязкости жидкой среды, загущенной обломками структуры. Наличие структуры тем заметнее, чем больше разность предельных вязкостей η_0 и η_p .

Понятие переменной эффективной вязкости отображает сложность процесса течения пластичного полуфабриката с соответствующей степенью разрушения структуры в условиях стационарного потока. Однако при практических расчетах поведения полуфабриката в процессах его обработки трудно пользоваться значениями эффективной вязкости, которая быстро меняется в зависимости от приложенного напряжения сдвига (иногда на несколько порядков в узком интервале напряжений). Поэтому для практических расчетов процессов обработки пластичного формовочного полуфабриката целесообразно вместо эффективной вязкости пользоваться понятием пластической вязкости, введенным Шведовым и Бингамом в качестве характеристики простейшей схемы пластичного тела.

Пластическая вязкость, в отличие от эффективной, определяется из двучленного уравнения Шведова — Бингама для сопротивления пластичного потока:

$$\sigma_{сд} = \sigma_{пт} + \eta^* v,$$

где η^* — пластическая вязкость;
 $\sigma_{пт}$ — предел текучести при сдвиге;
 v — скорость потока:

$$v = \frac{d \Delta}{d \tau}.$$

В области практически неразрушенных структур, когда напряжение сдвига сравнительно мало превышает условный статический предел текучести, можно пользоваться величиной наибольшей

(шведовской) пластической вязкости, определяемой из вышеприведенного уравнения:

$$\eta_0^* = \frac{\sigma - \sigma_{ст}}{\frac{d\Delta}{d\tau}},$$

где

$$\sigma_{ст} < \sigma < \sigma_n.$$

Шведовская пластическая вязкость соответствует течению типа ползучести в практически мало разрушенных структурах.

При течении сильно разрушенных структур с большими градиентами скорости, когда напряжение сдвига превышает условный динамический (бингамовский) предел текучести σ_d , но не достигает границы практически разрушенной структуры $\sigma_{пр}$ и не приводит к разрушению ее цельности, целесообразно пользоваться значениями наименьшей пластической (бингамовской) вязкости:

$$\eta_p^* = \frac{\sigma - \sigma_d}{\frac{d\Delta}{d\tau}},$$

где

$$\sigma_d < \sigma < \sigma_{пр}.$$

По полученным экспериментально механическим параметрам структуры определяются времена релаксации

$$\theta = \frac{\eta}{E}$$

для различных состояний полуфабриката, эластичность

$$\lambda = \frac{E_{уп}}{E_{уп} + E_э},$$

пластичность по Волоровичу, текучесть и подвижность.

Пластичность по Волоровичу прямо пропорциональна пределу текучести и обратно пропорциональна пластической вязкости потока.

При течении типа ползучести, когда $\sigma_{ст} < \sigma < \sigma_n$,

$$Pl_0 = \frac{\sigma_{ст}}{\eta_0^*}.$$

При течении потока полуфабриката с практически разрушенной структурой, когда $\sigma_d < \sigma < \sigma_{пр}$,

$$Pl_p = \frac{\sigma_d}{\eta_p^*}.$$

Под текучестью понимают величину обратную эффективной вязкости, а под подвижностью — обратную пластической вязкости. Они выражают интенсивность разрушения структуры в соответствующем состоянии полуфабриката.

Определение структурно-механических характеристик пластичного формовочного полуфабриката производится с помощью соответствующих приборов.

Самой простой и важной характеристикой является механическая прочность структуры.

Пластическая прочность структуры пластичного формовочного полуфабриката, соответствующая предельному напряжению сдвига при малой скорости деформации, наиболее просто может быть определена с помощью конического пластометра, изображенного на рис. 7-11.

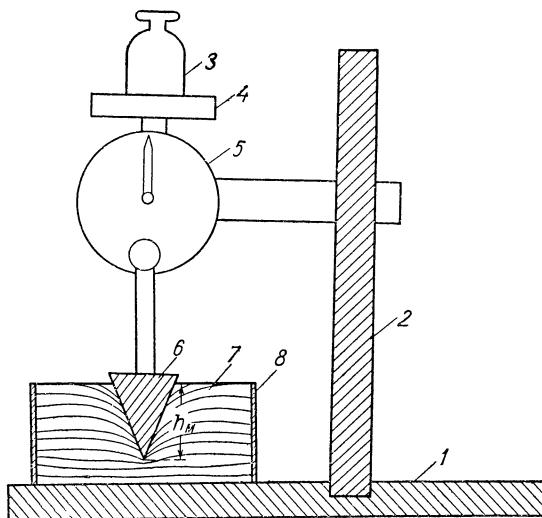


Рис. 7-11. Принципиальная схема конического пластометра и характер течения полуфабриката при погружении конуса.

1 — подставка; 2 — штатив; 3 — груз; 4 — площадка для груза; 5 — индикатор; 6 — конус; 7 — полуфабрикат с окрашенными слоями; 8 — обойма для полуфабриката.

Определение состоит в измерении кинетики погружения конуса в полуфабрикат под действием постоянной (для данного определения) нагрузки и дает условную реологическую характеристику течения — зависимость скорости погружения конуса от напряжения сдвига. Для определения формовочный полуфабрикат помещается в обойму 8, установленную на подставку 1. Вершина конуса 6 подводится к выровненной поверхности формовочного полуфабриката 7. После освобождения конуса он под действием нагрузки погружается в полуфабрикат. По мере углубления конуса действующее напряжение сдвига уменьшается вследствие роста поверхности контакта конуса с полуфабрикатом. Одновременно уменьшается скорость погружения до тех пор, пока она не

станет равной нулю при наибольшем погружении h_m . Предельное напряжение сдвига σ_m есть наибольшее возможное статическое напряжение в системе, равное наименьшему значению действующего напряжения, когда приложенная к системе внешняя сила уравнивается пластической прочностью структуры.

Величина предельного напряжения сдвига определяется при наибольшей глубине погружения, измеренной с помощью индикатора, по формуле

$$\sigma_m = K_\alpha \frac{F}{h_m^2},$$

где K_α — постоянная конуса, зависящая от угла при вершине;

F — действующая сила;

h_m — максимальная глубина погружения.

В некоторых случаях фиксируется кинетика погружения с отсчетом времени по секундомеру и глубины погружения конуса по индикатору с построением соответствующей кривой.

Упруго-пластично-вязкостные свойства неразрушенной структуры пластичного формовочного полуфабриката измеряются с помощью приборов, основанных на деформации однородного сдвига пластичного полуфабриката, находящегося в узком зазоре между коаксиальными цилиндрами, коническими поверхностями или между параллельными пластинками.

В приборах, основанных на деформации однородного сдвига в зазоре b между коаксиальными цилиндрическими или коническими поверхностями (рис. 7-12), напряжение сдвига определяется по величине крутящего момента с помощью динамометров. Деформация является неограниченной и определяется поворотом одного из цилиндров или конусов, ограничивающих зазор, заполненный пластичным формовочным полуфабрикатом (подробнее см. § 9-3).

Приборы с параллельными тангенциально смещаемыми пластинками (рис. 7-13), получившие наиболее широкое распространение, пригодны только для исследования ограниченной деформации, но не могут служить для надежного определения вязкости установившегося течения. При помощи этих приборов измерения производятся тремя способами.

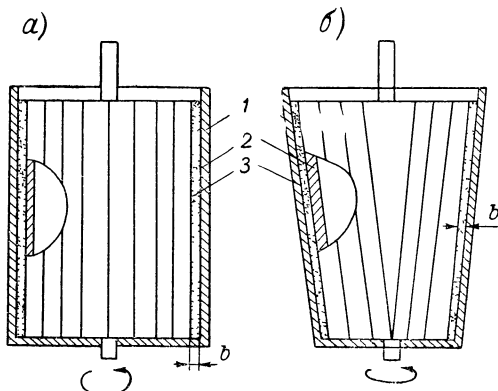


Рис. 7-12. Принципиальная схема приборов для определения упруго-пластично-вязкостных свойств в узком зазоре: а — между коаксиальными цилиндрами; б — между коаксиальными конусами.

1 — наружный цилиндр (конус); 2 — внутренний цилиндр (конус); 3 — полуфабрикат в зазоре.

При первом способе прикладывается определенное напряжение сдвига σ и измеряется изменение относительной деформации во времени вплоть до достижения постоянной скорости:

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = \text{const.}$$

После снятия нагрузки наблюдается мгновенный спад упругой деформации и постепенное уменьшение эластической до величины остаточной пластической деформации. Прикладывая различные деформирующие усилия, получают семейство кривых развития и спада относительной деформации (рис. 7-14).

По кривым деформации во времени определяют величины мгновенно-упругой $\Delta_{\text{уп}}$, эластической ($\Delta_{\text{упэ}} - \Delta_{\text{уп}}$) и пластической $\Delta_{\text{пл}}$ относительных деформаций при данном приложенном напряжении сдвига $\sigma > \sigma_{\text{ст}}$ (рис. 7-15).

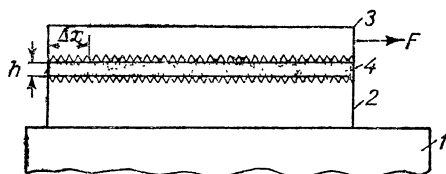


Рис. 7-13. Схема прибора для определения упруго-пластично-вязкостных свойств в узком зазоре между параллельными тангенциально сдвигаемыми пластинками с насечкой.

1 — подставка; 2 — нижняя пластина; 3 — верхняя пластина с насечкой; 4 — полужабрекаты.

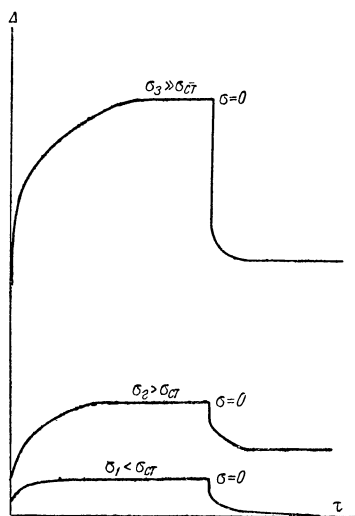


Рис. 7-14. Кривые развития и спада деформации пластичного формовочного полуфабриката безглинистой керамической массы с гидроорганическим эмульсионным пластификатором (эмульсия тунгового масла в водном растворе поливинилового спирта) (по О. А. Фирсовой и Н. П. Увиной).

По измеренным значениям деформаций вычисляют модули упругости сдвига:

$$E_{\text{уп}} = \frac{\sigma}{\Delta_{\text{уп}}}; \quad E_{\text{э}} = \frac{\sigma}{\Delta_{\text{упэ}} - \Delta_{\text{уп}}}; \quad E_{\text{упэ}} = \frac{\sigma}{\Delta_{\text{упэ}}};$$

эффективные вязкости (как отношение напряжения сдвига к градиенту скорости в данной точке) и градиенты сдвига $\frac{d\Delta}{d\tau}$ и строят реологические кривые вязкости в зависимости от приложенного напряжения сдвига (рис. 7-10).

На реологической кривой находят статический и динамический

кий пределы текучести $\sigma_{ст}$ и σ_{λ} и условные граничные напряжения неразрушенной и предельно разрушенной структуры σ_n и σ_p .

Наиболее часто определение свойств пластичного формовочного полуфабриката данным методом производят на приборе типа Д. М. Толстого с параллельными пластинами.

По второму способу определение структурно-механических параметров массы производится при мгновенном приложении напряжения сдвига, заведомо меньшего напряжения практически предельно разрушенной структуры $\sigma_{пр}$. Вызванная им начальная деформация далее поддерживается постоянной, и измеряется

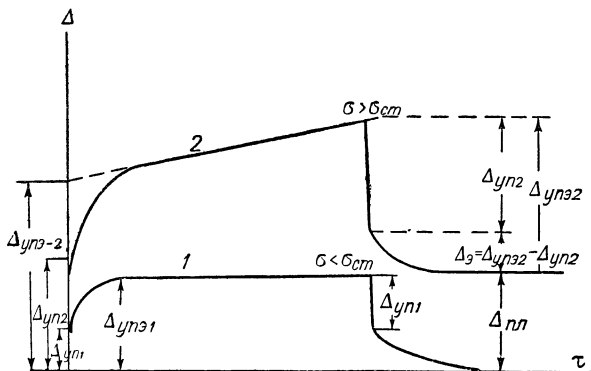


Рис. 7-15. График расчета упругих, пластической и эластической деформаций по кривым их развития и спада:

1 — при $\sigma < \sigma_{ст}$; 2 — при $\sigma > \sigma_{ст}$.

временная зависимость напряжения сдвига, необходимого для ее поддержания. Это напряжение непрерывно падает до нуля (по Максвеллу) или до некоторого условного предела (предела упругости по Шведову). Такое падение необходимой величины напряжения сдвига обусловлено частичным или полным переходом упругих деформаций в остаточные вследствие теплового движения молекул жидкой фазы.

Второй способ позволяет определить закон релаксации напряжений — найти релаксационную кривую $\sigma = f(\tau)_{\Delta = \text{const}}$, по которой определяются время релаксации $\theta = \frac{\eta}{E_{уп}}$, условный модуль

сдвига $E_{уп} = \frac{\sigma}{\Delta_{уп}}$ и вязкость η .

Третий способ заключается в получении диаграммы зависимости деформирующего усилия от деформации при постоянной скорости вращения цилиндра или смещения пластинок. С помощью этой диаграммы, снятой на жестком динамометре, можно определить модули упругости: при большой скорости деформации — упругий мгновенный модуль $E_{уп}$, при малой скорости — равновесно-

эластичный E_s , предел упругости, прочность структуры. Если при длительной деформации достигается равновесная степень разрушения структуры, соответствующая стационарному течению, то можно вычислить также вязкость системы с полностью или частично разрушенной структурой.

Для измерения начальных деформаций и кинетики релаксации напряжений первым и вторым способами необходима их осциллографическая регистрация, так как начальная упругая деформация распространяется со скоростью звука.

Методы физико-химической механики только в последние годы стали использоваться для исследования пластичных формовочных полуфабрикатов керамических материалов. До их разработки технологические свойства пластичной массы оценивались только качественными или полуколичественными пробами — оценкой пластичности либо пластической прочности по условным значениям водосодержания, или измерением на грубых приборах.

Большинство исследований технологических свойств пластичных формовочных полуфабрикатов в зависимости от их состава и способа подготовки было проведено до освоения методов физико-химической механики. Кроме того, трудоемкость и длительность определения структурно-механических свойств часто делает эти методы трудноприменимыми для производственной практики и быстрого исследования влияния различных технологических факторов, состава полуфабрикатов и свойств компонентов пластификаторов (например, влияние вязкости и степени этерификации связей, их процентного содержания, свойств масел, рН среды, добавки ПАВ и т. д.). Поэтому необходимо кратко остановиться на старых способах определения пластичности и пластической прочности формовочного полуфабриката. Некоторые из них сохраняют свое значение и ныне, так как просты и достаточно отчетливо характеризуют качество полуфабриката и его пригодность для формования тех или иных изделий.

Определение пластических и формовочных свойств производилось ранее при деформации пластичной массы под действием усилия сжатия, сдвига, растяжения или кручения. Эти способы, разработанные для глинистого теста, определяли стойкость пластичного формовочного полуфабриката к соответствующей деформации при помощи какого-либо условного коэффициента.

Так, Земятченский характеризует пластические свойства глинистой массы производением сжимающей деформирующей силы на величину деформации.

П р и б о р **З е м я т ч е н с к о г о** (рис. 7-16) состоит из свободно перемещающегося в вертикальном направлении стержня 1, снабженного градуированной шкалой. На концах стержня закреплены съемные площадки. Нижняя площадка предназначена для сдавливания шарика пластичной массы, а верхняя — для установки сосуда, в который подается дробь. Пластичность определяется производением деформации (в см) на величину деформирующей

нагрузки (в кг), при которой прекращается пластическая деформация и начинается хрупкая. Начало хрупкой деформации фиксируется появлением на испытуемом образце массы трещин, определяемых при помощи зеркал. Недостатком способа является субъективность определения и непостоянство характера и размера образующихся трещин.

Метод Куманина — Броньяра характеризует пластичность массы стойкостью к растягивающему усилию. Нагрузка на массу создается весом заготовки массы круглого сечения, протягиваемой (продавливаемой) в вертикальном направлении через мундштук поршневого пресса. За показатель пластичности здесь принимается предел прочности на разрыв, выраженный в $\text{кг}/\text{см}^2$, определяемый весом столба массы в момент отрыва. Видоизменением этого способа является еще более условный способ характеристики пластической прочности массы произведением длины висящего стержня в дециметрах на время до его отрывания в десятках секунд.

Наряду с измерением стойкости к усилиям сжатия и растяжения целесообразно характеризовать формуемость по поведению полуфабриката при одновременном прохождении деформаций сдвига и сжатия.

Для исследования влияния приложенного напряжения на деформации сдвига и сжатия применяют метод вдавливания штампа в полуфабрикат. Полуфабрикат помещается в цилиндрическую обойму. Под действием постоянной нагрузки в полуфабрикат вдавливается штамп, диаметр которого в пять раз меньше диаметра обоймы.

Зависимость между напряжением и деформацией определяется уравнением

$$K_{\text{дф}} \Delta = \frac{\sigma' + \sigma'_p}{\sigma'_{\text{упл}} - \sigma'} \cdot \frac{\sigma'_{\text{упл}}}{\sigma'_p},$$

где Δ — относительная деформация;

$K_{\text{дф}}$ — коэффициент, характеризующий изменение структуры полуфабриката при деформации;

σ' — напряжение, сообщаемое полуфабрикату штампом;

σ'_p — напряжение, при котором происходит разрушение образца;

$\sigma'_{\text{упл}}$ — напряжение при предварительном уплотнении структуры.

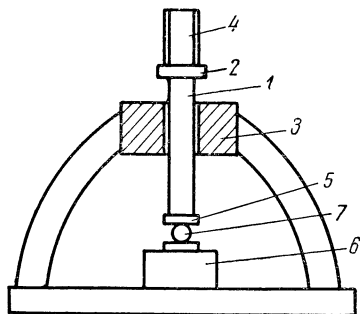


Рис. 7-16. Схема прибора Замятченского для определения пластичности.

1 — стержень; 2 — верхняя площадка; 3 — направляющая; 4 — сосуд, нагружаемый дробью; 5 — площадка для сдавливания массы; 6 — подставка; 7 — испытуемый образец полуфабриката.

В начале процесса преобладает деформация сжатия, по достижении определенного уплотнения начинает преобладать деформация сдвига.

Для сравнения формуемости определяются модули сдвига и сжатия при данном усилии. Предельным давлением на полуфабрикат в данных условиях деформации считается давление, при котором наступает течение массы по штампу.

Иногда применяются способы, базирующиеся на определении других составных элементов пластичности.

Так, способ Ольшевского состоит в измерении скорости вдавливания нагруженного металлического цилиндра, т. е. фактически в измерении вязкости.

По методу Штарка критерием пластичности является стойкость формовочного полуфабриката к раскатыванию в тонкие пластинки до наступления растрескивания.

Однако все эти способы только частично характеризуют структуру и свойства пластичного формовочного полуфабриката и никак не могут заменить способы определения их структурно-механических характеристик в процессе развития деформации сдвига.

Итак, основными показателями, определяющими формовочные и технологические свойства формовочного полуфабриката, являются упругость, эластичность, пластичность и время релаксации.

Как установил С. П. Нечипоренко, хорошо формуемые и не склонные к свилеобразованию формовочные полуфабрикаты обнаруживают в процессе сдвига равномерное развитие различных видов деформации. Эластичность их лежит в пределах от 0,4 до 0,7; пластичность, по Волоровичу, — от $2 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ до $7 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$; время релаксации — от 300 до 700 сек.

При нормальной пластичности, но уменьшенной эластичности и времени релаксации полуфабрикат склонен к свилеобразованию и формуется более тяжело, при повышенном расходе энергии. При преимущественном развитии упругих деформаций по сравнению с пластическими и эластическими и длительном времени релаксации (свыше 700 сек) полуфабрикат формуется плохо и склонен к легкому разрушению. При очень высокой пластичности ($7 \div 13$) $\times 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$, пониженной эластичности и коротком времени релаксации (от 100 до 300 сек) полуфабрикаты формируются хорошо, хотя при повышенном расходе энергии.

Как показали О. А. Фирсова и Н. П. Увина структурно-механические характеристики пластичных формовочных полуфабрикатов радиокерамических масс, содержащих значительное количество пластичных монокристаллических глин, сильно отличаются от пластичных полуфабрикатов безглинистых масс с гидроорганическими пластификаторами.

Пластичный формовочный полуфабрикат ультрафарфора УФ-46, содержащего 24,6% пластичной часовьярской глины, при нормальном рабочем влагосодержании ($\sim 25\%$) проявляет при наложении сдвиговых напряжений выше предела текучести σ_{ct} примерно оди-

наковое развитие упругих эластических и пластических деформаций (рис. 7-17, а). Характеристики полуфабриката даны в табл. 7-1.

В противоположность ему формовочные полуфабрикаты безглинистых титанатных масс, пластифицированных эмульсионными гидроорганическими пластификаторами, характеризуются преимущественным развитием упругих деформаций по сравнению с пластическими и эластическими (рис. 7-17, б). Такие полуфабрикаты обладают более низкими сопротивлениями упругим и эластическим деформациям. Начало пластического течения, равно как и начало интенсивного разрушения коагуляционной структуры, также наступает при значительно меньших напряжениях (табл. 7-1). Пластичность (по Волоровичу) и эластичность у них значительно ниже, а период релаксации выше, чем у полуфабрикатов глинистых масс.

В соответствии с установленными С. П. Нечипоренко критериями пластичные формовочные полуфабрикаты глинистых масс, например ультрафарфора, хорошо формируются, а полуфабрикаты безглинистых масс формируются плохо и поэтому пригодны только для формования протяжкой заготовок простой формы (например, трубок и стержней).

Для получения хорошо формирующегося пластичного полуфабриката из безглинистых керамических материалов необходимо подобрать такой состав пластификатора с органическими связующими и пластифицирующими веществами, который при смешении с керамическим материалом мог бы образовывать структуру с равномерным развитием упругих, эластических и пластических деформаций, а также с оптимальным периодом релаксации.

7-4. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧНОГО ФОРМОВОЧНОГО ПОЛУФАБРИКАТА

Структурно-механические и технологические свойства пластичного формовочного полуфабриката определяются четырьмя группами факторов:

- 1) свойствами массы — твердой фазы полуфабриката;
- 2) свойствами пластификатора — жидкой среды полуфабриката;
- 3) количественным соотношением твердой и жидкой фаз;
- 4) технологией приготовления и обработки полуфабриката.

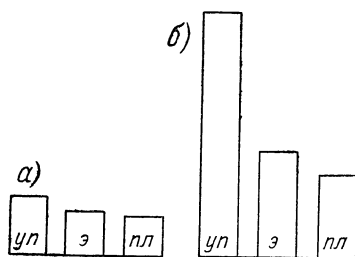


Рис. 7-17. Относительное развитие мгновенно-упругих (y_n), эластических ($э$) и пластических ($пл$) деформаций пластичных формовочных полуфабрикатов глиноземистой массы с мономеритовой глиной (а) и безглинистой титанатной массы с гидроорганическим эмульсионным пластификатором (эмульсия тунгового масла в водном растворе поливинилового спирта) (б) (по О. А. Фирсовой и Н. П. Увиной).

Структурно-механические характеристики пластичных форм (по О. А.

Масса	Основная кристаллическая фаза	Связующие вещества	Содержание жидкой фазы, %		
				$E_{уп}, \text{дин/см}^2$	$E_{э}, \text{дин/см}^2$
УФ-46	α -корунд	Часовъярская глина (монтмориллонитовая)	24,6	$18,8 \cdot 10^6$	$23,5 \cdot 10^6$
T-150	Перовскит	Поливиниловый спирт	16,0	$2,92 \cdot 10^6$	$8,6 \cdot 10^6$

Первая группа факторов охватывает свойства твердых компонентов керамического материала и его состояние — химический, минералогический и гранулометрический состав, строение кристаллической решетки — наличие на ней активных центров и сорбированного комплекса.

Наиболее заметно влияние минеральных связующих веществ пластичных глин. Очевидно, с ростом дисперсности пластифицирующее и связующее действие глин увеличивается. Резко проявляется также строение кристаллической решетки глинистых частиц.

Монотермитовые и монтмориллонитовые глины с большим числом мелких структурообразующих элементов, состоящих из двух слоев Al_2O_3 и одного слоя SiO_2 , имеют множество коагуляционных центров и образуют структуры с лучшими механическими и технологическими характеристиками, чем каолиновые глины с крупными неизометрическими структурными единицами из одного слоя Al_2O_3 и одного слоя SiO_2 с меньшим количеством коагуляционных центров.

Включение в структуру кристаллической решетки глин атомов щелочных и щелочноземельных металлов коренным образом меняет взаимодействие частиц глины с пластифицирующей их водой.

Широко известно, что свойства глинистых материалов в значительной мере зависят от имеющегося в них сорбированного комплекса и наличия естественных коллоидных примесей.

Непластичные компоненты керамических материалов также существенно влияют на структурно-механические свойства полуфабриката. Здесь имеет значение как дисперсность, так и строение частиц и природа их поверхности. С ростом тонины помола тощих компонентов, а также с ростом удельной поверхности глин эластичность уменьшается, а пластичность увеличивается. Такой же характер зависимости пластичности и эластичности от дисперсности безглинистых масс у пластичного полуфабриката с гидроорганическим пластификатором (рис. 7-18). У таких полуфабрикатов в зависимости от дисперсности керамического порошка сильно меняется

**вочных полуфабрикатов радиокерамических масс УФ-46 и Т-150
Фирсовой и Н. П. Увиной)**

Параметры структуры						
$\sigma_{ст},$ дин/см ²	$\sigma_{д},$ дин/см ²	$\eta_0^*,$ пуаз	$\eta_p^*,$ пуаз	λ	$Пл,$ сек ⁻¹	$\theta,$ сек
$7 \cdot 10^4$	$20 \cdot 10^4$	$180 \cdot 10^8$	$0,783 \cdot 10^8$	0,444	$3,89 \cdot 10^{-6}$	426
$1 \cdot 10^4$	$9,6 \cdot 10^4$	$89,7 \cdot 10^8$	$2,24 \cdot 10^8$	0,253	$1,11 \cdot 10^{-6}$	778

пластическая прочность структуры и количество пластификатора, необходимого для образования пластичного полуфабриката.

По данным О. А. Фирсовой, при уменьшении удельной поверхности (по ПСХ-2) исходного порошка от 7630 до 3035 см²/г пластическая прочность полуфабриката с 19,5% пластификатора возрастает от $5,5 \cdot 10^5$ до $73 \cdot 10^5$ дин/см², несмотря на то, что в порошок с меньшей удельной поверхностью на единицу поверхности при этом приходится в 2,5 раза больше пластификатора. Такое резкое увеличение пластической прочности может быть объяснено более развитым рельефом крупных твердых частиц, наличием на них большого числа выступов и ребер. Для стабилизации поверхности, т. е. для предотвращения возможности образования конденсационной структуры и получения формуемого при обычных рабочих условиях полуфабриката с пластической прочностью около 10^5 дин/см², необходимо увеличение толщины прослоек около конденсационных центров (а следовательно, и вокруг частиц):

Для придания формуемости порошку с удельной поверхностью (по ПСХ-2) — 3035 см²/г количество пластификатора необходимо увеличить до 25%; в этом случае толщина прослойки жидкой фазы возрастает в 3,5 раза по сравнению с прослойками на частицах с удельной поверхностью 7630 см²/г.

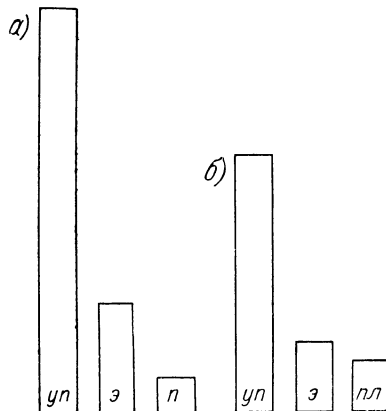


Рис. 7-18. Относительное развитие упругих (уп), эластических (э) и пластических деформаций у пластичных формовочных полуфабрикатов низкодисперсных (а) и высокодисперсных (б) керамических масс (по О. А. Фирсовой и Н. П. Увиной).

В массе, содержащей тощие и пластичные компоненты, изменение дисперсности тощих компонентов также сильно меняет технологические и структурно-механические свойства формовочного полуфабриката. По данным Г. П. Филинцева и А. П. Лытовой, увеличение дисперсности тощих компонентов вначале улучшает формуемость и структурно-механические свойства пластичных полуфабрикатов, а затем резко ухудшает эти свойства.

Такой характер изменения свойств объясняется тем, что на первых этапах диспергирования с увеличением дисперсности частиц уменьшается степень развития их рельефа, а следовательно, уменьшается необходимая для сглаживания его толщина гелево-гидратных глинистых оболочек; ухудшение формуемости и качества заготовок из масс с очень высокой дисперсностью при неизменном количестве глинисто-водного пластификатора может быть объяснено недостатком его для покрытия всей поверхности тощих компонентов. При соответствующем увеличении количества пластичных связующих компонентов можно добиться значительного улучшения формуемости. Однако это связано с увеличением содержания пластификатора и соответствующим увеличением усадки.

Более сложно влияние физико-химических характеристик непластичных компонентов. Наиболее заметно оно при пластификации безглинистых материалов, хотя существенно и при материалах, содержащих пластичные глины. Сюда относятся:

- а) степень гидрофильности, характеризующая смачиваемость и способность удерживать воду;
- б) плотность частиц материала и строение кристаллической решетки;
- в) химическая природа (кислая или основная, величина pH);
- г) поверхностный заряд;
- д) наличие на поверхности частиц активных центров, могущих индуцировать водородные связи;
- е) поверхностная энергия кристаллической решетки;
- ж) дефектность строения частиц материала.

Особенно заметно проявляется химическая природа материала. Наличие в составе керамического материала гидролизующих окислов и солей трехосновных кислот делает невозможным применение поливинилового спирта и других основных связующих веществ. Заметно влияние свободных окислов щелочноземельных металлов. Они также могут вызывать сшивание макромолекул поливинилового спирта. Однако и в его отсутствии свободные окислы щелочноземельных металлов вследствие процессов гидратации и конденсационно-кристаллизационного упрочения приводят к превращению коагуляционной структуры в конденсационную и резкому ухудшению формовочных свойств (рис. 7-19). Так, при одинаковых значениях удельной поверхности и равном содержании пластификаторов с увеличением содержания CaO в четыре раза пластическая прочность, по данным О. А. Фирсовой, увеличивается в 35 раз. Показателем того, что причина здесь состоит в развитии процессов гидратации

и перекристаллизации, является увеличение скорости упрочнения структуры от $0,136 \cdot 10^5$ до $3,2 \cdot 10^5$ $\text{дин/см}^2 \cdot \text{час}$ при увеличении содержания свободных окислов кальция от 0,45 до 1,8%. Такой характер конденсационно-кристаллизационного упрочнения имеет также место в случае наличия свободных окислов в массе из синтезируемых соединений и пластичных глин (например, цельзиановой).

Свойства пластификатора, его состав и строение составляют вторую группу факторов, определяющих свойства пластичного формовочного полуфабриката. Структурно-механические свойства полуфабрикатов с глинисто-водными пластификаторами зависят от наличия в системе тех или иных катионов. При использовании жесткой воды, содержащей соли кальция, пластично-формовочные свойства значительно ухудшаются. Введение в состав пластификатора неорганических пептизаторов и органических поверхностно-активных веществ изменяет структурно-механические и технологические свойства полуфабриката.

Работами Г. В. Куколева, Я. М. Сыркина и А. Н. Короля установлена возможность регулировки предельного напряжения сдвига, пластической вязкости и текучести коагуляционных структур полуфабриката, а также прочности конденсационной системы, образующейся при высыхании полуфабриката, с помощью поверхностно-активных добавок.

Добавка едкого натра, соды и растворимого стекла понижает предельное напряжение сдвига и пластическую вязкость.

Введение коллоидных веществ и особенно коллоидных пептизаторов (Na — КМЦ) и смесей коллоидных веществ с пептизаторами уменьшает относительную вязкость, понижает эластичность, увеличивает пластичность и период релаксации.

Относительная вязкость увеличивается при введении хлористого кальция, а еще больше — при введении хлористого алюминия и олеата натрия.

Добавка сульфитно-спиртовой барды, водной вытяжки соломы уменьшает пластическую вязкость, еще сильнее уменьшают ее сода и содовая вытяжка из бурого угля. Наибольшее уменьшение пластической вязкости происходит при введении сульфитно-спиртовой барды с содой и содового экстракта соломы.

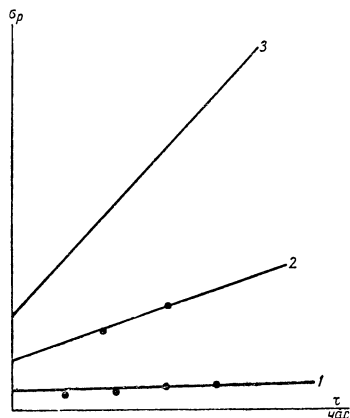


Рис. 7-19. Кинетика упрочнения пластичных формовочных полуфабрикатов безглинистых масс с эмульсионным гидроорганическим пластификатором в зависимости от содержания свободных окислов.

1 — свободных окислов менее 0,5%;
2 — то же, около 1%; 3 — то же, около 2% (по О. А. Фирсовой).

Предельное напряжение сдвига возрастает при введении хлористого кальция, водной и содовой вытяжек соломы и особенно хлористого алюминия. Уменьшается предельное напряжение при введении сульфитно-спиртовой барды, смеси барды с содой и олеата натрия.

Прочность конденсационной структуры высушенного полуфабриката возрастает при добавке вытяжек из соломы и торфа, а также смеси соды или жидкого стекла с бардой.

Для повышения производительности и снижения расхода энергии без увеличения тиксотропии и деформируемости отформованных заготовок целесообразно применять вытяжки из соломы и торфа с содой и жидким стеклом.

При необходимости снизить влажность отформованных заготовок с целью облегчения сушки и предотвращения растрескивания можно использовать эти же добавки, а также соду, сульфитно-спиртовую барду и их смеси.

В полуфабрикатах для пластического формования с глинисто-водными пластификаторами действие пептизаторов и поверхностно-активных веществ сводится не только к пептизации глинистых веществ, увеличивающей их удельную поверхность и покрытие ими тощих частиц, но и к гидрофилизации гидрофобных конденсационных центров на углах и ребрах частиц, а также к смачиванию их. При этом вместо хрупких конденсационных связей возникают подвижные коагуляционные.

Структурно-механические характеристики пластичных формовочных полуфабрикатов безглинистых масс с гидроорганическими пластификаторами сильно отличаются от соответствующих характеристик полуфабрикатов с глинисто-водными пластификаторами (см. табл. 7-1).

Полуфабрикаты с эмульсионными гидроорганическими пластификаторами на маловязких растворах поливинилового спирта при одинаковом с ультрафарфоровым полуфабрикатом предельном напряжении сдвига имеют значительно более низкие значения модулей упругости $E_{уп}$ и E_s , меньшую пластичность (по Волоровичу) и эластичность и намного большее время релаксации. Эти параметры сильно зависят от дисперсности твердой фазы и содержания в ней свободных окислов (табл. 7-2).

Пластичные формовочные полуфабрикаты безглинистых масс с гидроорганическими эмульсионными пластификаторами на высоковязких растворах или гелях метилцеллюлозы, карбооксиметилцеллюлозы или белков при нормальной вязкости и пластической прочности структуры (на отрыв) обладают значительно большей пластичностью и эластичностью, а соответственно и лучшей формовкостью, чем полуфабрикаты на низковязких растворах поливинилового спирта. Технологические свойства пластичных формовочных полуфабрикатов с гидроорганическими эмульсионными пластификаторами в значительной степени зависят также от количества, свойств (особенно вязкости) и строения масла.

Таблица 7 2

Структурно-механические характеристики пластичных формовочных полуфабрикатов с глинисто-водными и гидроорганическими пластификаторами (по О. А. Фирсовой)

Полуфабрикат	Пластификатор	Предельное напряжение сдвига, дин/см^2	Пластическая вязкость неразрушенной структуры, $\eta_0 \cdot 10^{-8} \text{ пд/аз}$	Пластическая вязкость разрушенной структуры, $\eta_0^* \cdot 10^{-8} \text{ пд/аз}$	Эластичность, λ	Пластичность по Волоровичу, сек^{-1}	Время релаксации, сек
Ультрафарфор	Глинисто-водный, 26% глины + 24% воды	$1,0 \cdot 10^5$	180	0,783	0,444	3,89	426
Титанат кальция с 1,33% СаО. Удельная поверхность $7630 \text{ см}^2/\text{г}$	Гидроорганический эмульсионный на растворе поливинилового спирта, 19,5%	$1,0 \cdot 10^5$	215	1,16	0,212	1,85	1376
Титанат кальция с 0,46% СаО. Удельная поверхность $8540 \text{ см}^2/\text{г}$	То же, 16%	$1,07 \cdot 10^5$	89,7	2,24	0,253	1,11	778

В табл. 7-3 приведены значения условной пластической прочности формовочных полуфабрикатов рутиловой массы с декстрином, водой и маслом в зависимости от рода и вязкости масла.

Таблица 7-3

Условная пластическая прочность пластичного формовочного полуфабриката рутиловой массы с пластификаторами на основе различных масел

Наименование масла	Условная вязкость масла по воронке НИИЛК, сек	Условная пластическая прочность полуфабриката
Конденсаторное	8	20
Трансформаторное	9,2	30
Машинное	25	54
Компрессорное М	55	72
Цилиндровое «24»	84	102
Льняное	10	25
Касторовое	20	40
Тунговое	24	60
Тунговое	36	80

Зависимость условной пластической прочности от вязкости масла показывает, что в соответствующем формовочном полуфабрикате связь между сольватированными частицами массы осуществляется через прослойки масла. Вязкость масла является характеристикой когезионных сил, действующих между его молекулами.

Специфичность действия масел растительного происхождения — тунгового, льняного и касторового — показывает, что в механизме связи в таких структурах участвуют не только ван-дер-ваальсовы и поверхностные силы, но и свободные валентные силы ненасыщенных кислот.

При постоянном количестве пластификатора пластическая прочность полуфабриката меняется в зависимости от соотношения жидких компонентов пластификатора — воды и масла (рис. 7-20).

Подъем кривых может быть объяснен как увеличением концентрации декстрина в сорбированных слоях гидроорганического

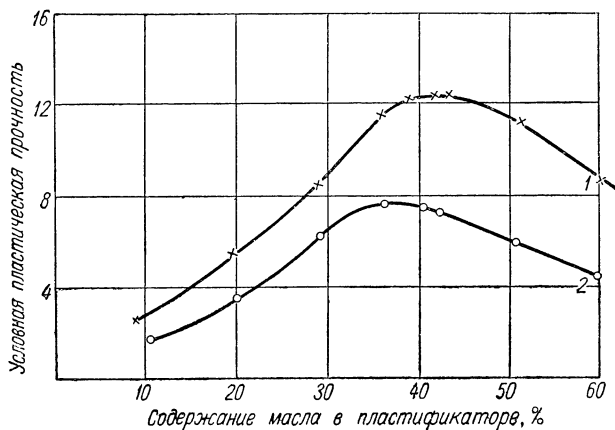


Рис. 7-20. Зависимость условной пластической прочности формовочного полуфабриката рутиловой массы от процентного содержания компрессорного (1) и тунгового (2) масла в гидроорганическом эмульсионном пластификаторе.

пластификатора, так и большей степенью покрытия гидратно-органических оболочек масляными оболочками. Наступающий затем спад кривых можно объяснить недостатком воды для гидратации декстрина, а также уменьшением действия свободной поверхностной энергии гидратных оболочек на средние слои молекул масла, определяющие в конечном счете связь между частицами.

Структурно-механические свойства полуфабриката сильно меняются в зависимости от вязкости водной части пластификатора и относительного содержания в ней связующих веществ (рис. 7-21 и 7-22). Применяя высоковязкие пластификаторы, можно получить формовочный полуфабрикат из безглинистых материалов с равномерным развитием различных видов деформации.

Из рис. 7-21 и 7-22 видно, что условная пластическая прочность, как правило, возрастает с увеличением концентрации, а следовательно, и вязкости растворов. Однако однозначной зависимости между вязкостью и пластической прочностью нет. При одной и той

же вязкости раствора связующего вещества пластическая прочность полуфабриката с раствором поливинилового спирта значительно выше, чем у полуфабрикатов с раствором декстрина.

Полуфабрикат, приготовленный на эмульсиях масла в 10% растворе поливинилового спирта, имеет большую пластическую прочность (рис. 7-21), чем полуфабрикат на эмульсии масла в 30% растворе декстрина (рис. 7-22).

С увеличением концентрации раствора связующего вещества затрудняется его распределение по всем частицам керамического материала и снижается полнота смачивания их поверхности. Этим, в частности, объясняется совершенно иной ход зависимости пластической прочности формовочного полуфабриката с поливиниловым спиртом, приготовленного в бегунковом смесителе и в лопастном смесителе (где процесс значительно менее интенсивен), от концентрации связующего (рис. 7-22).

Наличие в пластификаторе незначительных примесей различных органических и кремнийорганических веществ резко меняет пла-

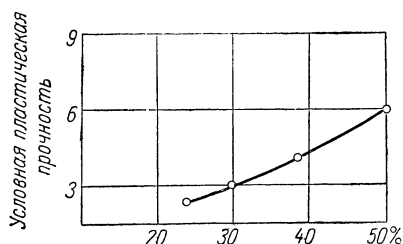


Рис. 7-22. Зависимость условной пластической прочности пластичного формовочного полуфабриката рутиловой массы с гидроорганическим эмульсионным пластификатором от концентрации раствора связующего вещества (декстрина).

С увеличением содержания пластификатора (для глинистых материалов — влажности) и соответственно роста жидких прослоек между твердыми частицами уменьшаются действующие между

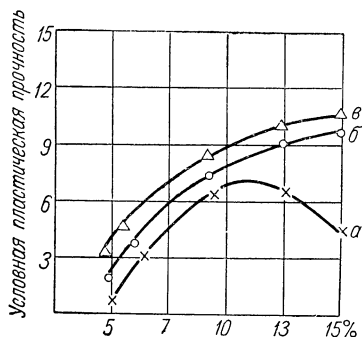


Рис. 7-21. Зависимость условной пластической прочности пластичного формовочного полуфабриката рутиловой массы с гидроорганическим эмульсионным пластификатором от концентрации раствора связующего вещества (поливинилового спирта) и способа приготовления полуфабриката: а — полуфабрикат приготовлен смешением в лопастном смесителе с ручной сбивкой; б — то же, смешением в бегунковом смесителе с ручной сбивкой; в — то же, с вакуумным уплотнением.

стические и эластические свойства полуфабриката. Так, введение в состав пластификатора одного весового процента кремнийорганической жидкости в два раза повышает пластичность полуфабриката и способствует более пропорциональному развитию упругих, эластических и пластических деформаций.

Структурно-механические и технологические свойства пластичного формовочного полуфабриката наиболее заметно зависят от соотношения между твердой и жидкой фазами.

ними силы молекулярного притяжения. Одновременно уменьшается ориентирующее воздействие твердой поверхности минеральных частиц на слои пластификатора, находящиеся в максимальном удалении от них. В результате понижается прочность и вязкость структуры формовочного полуфабриката, предельные напряжения сдвига и условные пределы текучести.

Изменение влажности по-разному отражается на структурно-механических свойствах пластичного формовочного полуфабриката на основе различных глинистых материалов. Так, массы с часовъярской глиной и глуховецким каолином с ростом влажности обнаруживают возрастание эластичности и времени релаксации. У некото-

рых других масс (например, на основе виноградовской и павлоградской глин) эти характеристики уменьшаются. Имеются материалы (дружковская и фрунзенская глины), у которых время релаксации уменьшается, а эластичность увеличивается.

Структурно-механические свойства материалов, содержащих несколько глинистых тощих компонентов, могут изменяться при изменении влажности по более сложным законам в зависимости от преобладающей роли того или иного компонента.

В пластичном формовочном полуфабрикате из безглинистых материалов технологические и структурно-механические свойства также зависят от соотношения между

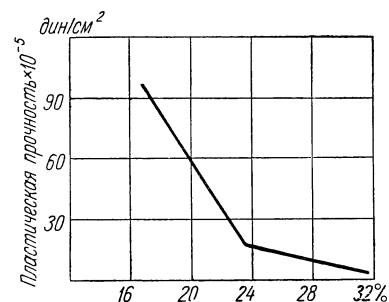


Рис. 7-23. Зависимость пластической прочности (на коническом пластометре) пластичного формовочного полуфабриката массы на основе CaTiO_3 от содержания гидроорганического пластификатора (по О. А. Фирсовой, Н. П. Увиной и Г. Н. Новиковой).

твердой фазой и гидроорганическим пластификатором (рис. 7-23).

На структуру и свойства пластичного формовочного полуфабриката оказывают сильное влияние процессы приготовления и обработки его. При обработке полуфабрикат гомогенизируется и уплотняется. Но так как при этом происходит ориентация частиц массы, то свойства полуфабриката в различных направлениях становятся неодинаковыми. Наиболее сильное влияние оказывает обработка в вакуумных шнек-прессах. При обработке на них структура уплотняется, пластичность и эластичность полуфабриката увеличиваются, а время релаксации уменьшается. При многократном пропускании полуфабриката через шнек-пресс вследствие ориентации глинистых частиц в направлении потока пластичность и эластичность возрастают, а время релаксации уменьшается; в перпендикулярном направлении пластичность уменьшается, эластичность увеличивается, хотя и меньше, чем в направлении потока, а время релаксации возрастает (рис. 7-24).

Однородный и изотропный по всем параметрам формовочный полуфабрикат может быть получен посредством вибрационного воздействия в прессующей камере вакуум-малки или вне ее.

7-5. СПОСОБЫ ОФОРМЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК ИЗ ПЛАСТИЧНОГО ФОРМОВОЧНОГО ПОЛУФАБРИКАТА

Формование пластичной массы — наиболее старый способ оформления керамических заготовок. Уже в глубокой древности керамические изделия изготавливались ручной лепкой. Позже появилось формование на гончарном круге. В дальнейшем ручное вращение круга было вытеснено ножным приводом, затем приводом от трансмиссии и, наконец, от индивидуального двигателя. Ручная формовка пластической массы (так называемая «свободная точка»), не дающая хорошего уплотнения и достаточной точности размеров и требовавшая высокой квалификации рабочего, была заменена формовкой стальным шаблоном в гипсовых формах.

В настоящее время существует ряд способов пластического формования, позволяющих получить заготовки различной конфигурации из пластичных формовочных полуфабрикатов керамических материалов с необходимой точностью размеров.

Таковыми способами являются протяжка — продавливание полуфабриката через фильерные мундштуки, формование вращающимися шаблонами и штампами в металлических или гипсовых формах, ударное формование и вибрационное формование.

Наиболее широко применяются процессы протяжки. Этими способами готовятся также заготовки для механической обработки в сухом, подвяленном и парафинированном состояниях и для других способов пластического формования.

Формование штампами и шаблонами в гипсовых или металлических формах широко применяется для изготовления высоковольтных изоляторов и изоляторов линий связи.

Структура формовочного полуфабриката — пластичной массы, полученная при изготовлении его, после формования в основном сохраняется и в ряде случаев может в значительной степени модифицироваться вследствие ориентации частиц массы и разницы скорости движения потока полуфабриката по сечению. Такие структурные превращения обуславливают возникновение внутренних

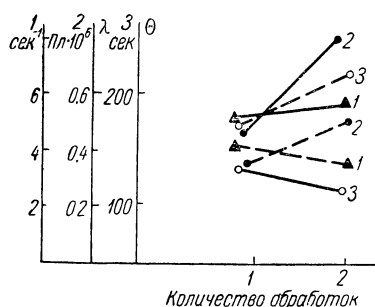


Рис. 7-24. Зависимость пластичности по Волорovichу (1), эластичности (2) и времени релаксации (3) пластичного формовочного полуфабриката в направлении потока массы (сплошные линии) и перпендикулярно ему (пунктирные) от количества обработок в вакуум-малке (по С. П. Нечипоренко).

напряжений структуры, могущих вызвать деформацию и растрескивание при сушке и обжиге.

Анизотропное структурирование полуфабрикатов глинистых материалов в той или иной степени имеет место при протяжке, при формовании заготовок во вращающихся формах и при формовании в неподвижных формах с помощью вращающихся головок и шаблонов. Анизотропное структурообразование отсутствует при формовании с режимами, обеспечивающими значительное или полное тиксотропное разрушение структуры пластичного формовочного полуфабриката при быстрой или очень быстрой скорости деформации. Условия частичного или полного разрушения структуры обеспечиваются при ударном формовании, формовании быстроходными шаблонными головками и горячими штампами. Наиболее полное разрушение структуры происходит при вибрационном формовании в стальных или пористых формах и при вибрационной обработке массы в шнек-прессах. При таких условиях уменьшается пластическая вязкость структуры, формование происходит при меньших деформирующих давлениях и не сопровождается анизотропным структурированием и появлением внутренних напряжений.

Формование продавливанием через фильеры — протяжка

Как уже указывалось, наиболее широко распространенным способом формования пластичного формовочного полуфабриката является протяжка — продавливание массы через мундштук-фильеру, профилирующую проходящий через нее полуфабрикат. Этим способом приготавливаются заготовки для других способов пластического формования и оформляются профилированные заготовки постоянного сечения, в частности оси, штабики, трубки и т. д. Способ протяжки является единственным техническим способом оформления пластичного полуфабриката с гидроорганическими пластификаторами.

Протяжка производится на поршневых и шнековых ленточных прессах. В отличие от других способов формования протяжка характеризуется непрерывностью процесса. Настоящая непрерывность имеет место при применении шнековых ленточных прессов с присоединенными питающими устройствами. Поршневые прессы — агрегаты периодического действия, время их непрерывной работы определяется емкостью цилиндра, диаметром мундштука и скоростью протяжки, зависящей от скорости движения прессующего поршня. При протяжке крупных заготовок применяются вакуумные ленточные прессы, которые также могут быть шнековыми и поршневыми.

При использовании обычных вакуумных прессов нельзя получить заготовки с однородной структурой. На шнековых ленточных прессах масса разрезается шнеком, причем разрезанные пласти массы полностью не сливаются. В средней части выходящей из

мундштука болванки полуфабриката, из-за большого коэффициента сжатия в шнек-прессе и большого сопротивления движению массы, возникают внутренние напряжения. Напряжения структуры могут быть столь велики, что внутри мялки происходит разрыв и скольжение отдельных слоев массы по концентрически расположенным поверхностям — с в и л е о б р а з о в а н и е. После уплотнения массы в прессующей головке свиль внешне может быть незаметна, однако внутренние напряжения могут вызвать растрескивание при сушке или обжиге. Неоднородность структуры обуславливается также трением массы о стенки цилиндра, головки и мундштука. Поэтому возникает различие скорости движения массы в центре и на периферии сечения потока полуфабриката. Вследствие разности скоростей течения различных слоев потока полуфабриката происходит ориентация в продольном направлении неизомерных частиц массы (например, глинистых), возникают внутренние напряжения структуры, только частично устраняемые за счет релаксационных явлений.

Неоднородность, приобретенная при движении по шнеку и цилиндру пресса, обуславливает неравномерность уплотнения структуры, усадок при сушке и обжиге различных частей заготовок. Такая неравномерность вызывает искажение формы и растрескивание заготовок при термообработке.

Для ликвидации неоднородности предлагаются различные конструкции переходных головок, которые должны обеспечивать образование в потоке полуфабриката центра распора на кратчайшем расстоянии от шнека. С помощью специальных фасонных вставок, установленных в непосредственной близости от выпорных лопастей шнека, поверхность которых направлена навстречу движению массы, достигается резкое изменение направления движения. Благодаря этому выравнивается давление на массу и, следовательно, плотность полуфабриката по сечению потока. Такие головки подготавливают пластичный полуфабрикат к формованию в мундштуке. Мундштук создает необходимое дополнительное сопротивление для получения требуемой плотности заготовки, придает ей требуемую форму.

Имеется ряд других предложений по устранению дефектов структуры с помощью специальных конструкций уплотняющих головок и мундштуков, со смещением оси мундштука по отношению к оси шнека, мундштуки-расширители и т. д. Однако все они не обеспечивают полной гомогенизации структуры. Правильный путь получения на шнековых прессах гомогенных заготовок определяется на основе представлений физико-химической механики о свойствах коагуляционных структур пластичного формовочного полуфабриката. Согласно этим представлениям неоднородность структуры заготовки, выходящей из вакуумного пресса, может быть устранена при помощи интенсивного механического воздействия, вызывающего предельное разрушение коагуляционной структуры полуфабриката.

По выходе массы из мундштука и прекращении деструктирующего воздействия за счет мгновенно наступающего тиксотропного упрочнения возникает новая коагуляционная структура, свободная от дефектов, обусловленных действием прессующего шнека и трением о стенки вакуум-мялки и мундштука. Предельное разрушение структуры массы может быть достигнуто во всем объеме потока массы в вакуумном прессе колебаниями звуковой или ультразвуковой частоты. Если такое разрушение имеет место при прохождении массы по всей вакуум-мялке, то может быть достигнуто значительное улучшение обезвоздушивания массы (вследствие уменьшения вязкостных и прочностных характеристик структуры) и сокращение энергозатрат на вакуумную проминку и прессование. При этом появляется возможность вакуумной обработки менее влажной массы с более высокими вязкостными и прочностными характеристиками.

Предложены различные способы включения вибрирующих устройств в вакуум-мялку, однако до настоящего времени еще нет надежно работающих конструкций ленточных вакуумных прессов, могущих обеспечить обезвоздушивание массы за один проход и получение плотной и однородной структуры заготовки.

Оборудование для протяжки

Протяжка пластичного формовочного полуфабриката производится на ленточных прессах непрерывного и периодического действия.

К прессам непрерывного действия относятся шнековые прессы, состоящие из приемной камеры; мешалки для предварительной подготовки (разрезания и перемешивания) поступающей в пресс массы, в которой вращается лопастной питатель или питающий шнек; режущего устройства (решетчатая или щелевая диафрагма); вакуумной камеры (в вакуумных прессах); прессовочной камеры с прессующим шнеком; переходной головки, выравнивающей плотность массы по сечению канала пресса; мундштука, формующего заготовку, и редуктора, приводящего в действие питающий и прессующий шнеки. На этих прессах производится протяжка крупногабаритных заготовок для механической обработки и для дальнейшего пластического формования в ленточных прессах периодического действия, формовочных станках и вибрационных устройствах.

Существуют различные конструкции вакуумных прессов с расположением питающего и прессующего шнеков на разных уровнях и с вертикально расположенной вакуумной камерой при различном положении переходных головок и мундштуков. Некоторые конструкции вакуумных прессов снабжены для улучшения структуры и ликвидации свиля механическими структуроразрушителями, специальными головками или вибрационными решетками.

Крупные заготовки, как правило, протягиваются в горизонтальном направлении.

Оси, трубки, стержни и другие заготовки с незначительной площадью сечения профилируются на вертикальных поршневых прессах периодического действия, имеющих гидравлический или механический привод.

В лабораторных условиях применяются для протяжки стержней и тонкостенных трубок поршневые прессы с ручным винтовым приводом. Иногда вертикальные поршневые и шнековые прессы также снабжаются вакуумной камерой. Однако чаще применяются простые поршневые безвакуумные прессы, в цилиндр которых закладываются предварительно вакуумированные и уплотненные в шнековых вакуумных прессах болванки пластичного формовочного полуфабриката. При этом следует обращать внимание, чтобы размер помещаемых болванок точно соответствовал диаметру цилиндра пресса, во избежание образования воздушных мешков и попадания воздуха в протягиваемые заготовки.

Механические и гидравлические прессы должны иметь регулировку скорости подачи давления в зависимости от сечения протягиваемых заготовок.

Мундштуки

Мундштук является инструментом, формирующим профиль протягиваемой заготовки. В нем создаются напряжения противодействия, обуславливающие возникновение в переходной головке пресса или в самом мундштуке напряжений, достаточных для оптимального уплотнения структуры пластичного формовочного полуфабриката. От конструкции и качества изготовления мундштука в значительной степени зависит качество изготавливаемых изделий.

Все мундштуки могут быть сведены к двум основным типам: для протяжки сплошных заготовок и для протяжки заготовок с внутренними каналами.

Формование внутренних каналов в заготовках производится сердечниками, входящими в полость отверстия формирующего канала мундштука. Сердечник крепится в формирующем канале при помощи спиц, расположенных в уплотняющей части мундштука.

Канал мундштука имеет вид конуса или призмы. Сечение канала может быть с постоянным углом (около 90°), переходящим в цилиндрический или призматический формирующий канал. Сечение приемной части может иметь вид конуса с переменным углом, возрастающим в несколько ступеней по направлению к вершине. Вершины конуса в обоих случаях направлены по движению керамической массы.

Коническая часть мундштука служит для плавного сопряжения сечения цилиндра поршневого пресса или головки шнек-пресса с формирующим каналом мундштука, а также для уплотнения движущейся по прессу массы.

Сердечники мундштуков для протяжки трубок (рис. 7-25) или других полых профилей имеют в начальной части форму конуса или пирамиды, переходящих в цилиндрическую или призматическую

Относительная стойкость мундштуков

Материал рабочей поверхности	Относительный износ, %
Сталь незакаленная марки ХВГ	100
Сталь закаленная $H_c = 62$ (По Роквеллу)	21
Сталь закаленная с электролитическим хромированием	7
Сталь термодиффузионно-хромированная	0,52
Сталь хромированная гальванически с термодиффузионной карбидизацией	0,16
Твердый сплав	0,09

часть, формирующую внутренний канал. Иногда мундштуки имеют несколько каналов с одним или несколькими сердечниками, формирующих одновременно несколько профильных многоканальных заготовок. Для стабильности размеров оформляемых заготовок необходимо постоянство размеров мундштуков.

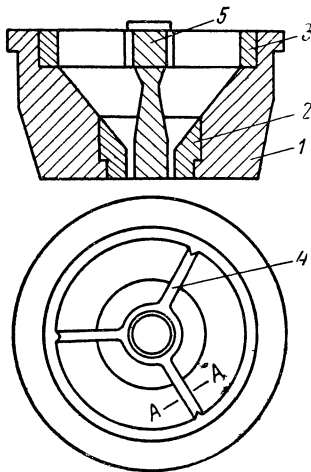


Рис. 7-25. Схема мундштука для протяжки трубчатых заготовок.

1 — корпус; 2 — фильеры; 3 — втулка со спицами; 4 — спицы; 5 — сердечник.

С целью увеличения износостойкости мундштуков и предотвращения возникновения дефектов на рабочей поверхности, фильера и сердечник подвергаются закалке до твердости 58—62 по Роквеллу и электролитическому хромированию. Износостойкость возрастает при термодиффузионном хромировании мундштуков. Наиболее высокая стойкость мундштуков с термодиффузионно-карбидизированным хромовым покрытием и мундштуков, изготовленных из твердых сплавов (табл. 7-4).

Изготовление заготовок низковольтных трубчатых конденсаторов

Низковольтные трубчатые конденсаторы изготавливаются из различных высокочастотных и сегнетокерамических конденсаторных материалов в соответствии с табл. 2-2, 2-3, 2-4 и 2-5. Только незначительное количество конденсаторных материалов (ультрафарфор, цельзиан) содержит минеральные пластичные связующие вещества в количестве достаточном для их оформления. Большинство керамических конденсаторных материалов состоит из окислов, поставляемых промышленностью, или синтезированных из них соединений и может оформляться только с помощью гидроорганических пласти-

фикаторов. Хотя некоторые массы на основе окислов титана и циркония (Т-40, Т-80) и содержат некоторое количество глин, но вследствие недостаточности их содержания эти массы также пластифицируются гидроорганическими пластификаторами.

Конденсаторные массы, состоящие из предварительно синтезируемых материалов и предназначенные для приготовления пластичного формовочного полуфабриката, должны содержать не более 0,5—0,8% свободных окислов щелочных металлов, могущих гидратироваться при взаимодействии с водой и затем образовывать конденсационные связи между частицами массы (цементировать), как уже указывалось выше.

Безглинистые керамические массы в настоящее время, как правило, готовятся сухим вибрационным помолом. При вибропомоле необходимо обращать внимание на полное отсутствие комкования тонкодисперсных частиц. Наличие комков затрудняет пластификацию и гомогенизацию массы и вызывает засорение мундштуков и обрывы при протяжке, коробление и растрескивание трубок при сушке, а также образование пор и раковин. Сухой вибрационный помол создает благоприятные условия для введения и равномерного распределения в керамической массе сухих связующих и поверхностно-активных органических веществ, входящих в состав гидроорганических пластификаторов. Практически, однако, органические связующие вещества смешиваются с массой в смесителях при приготовлении пластичного формовочного полуфабриката как в сухом виде, так и в виде раствора или эмульсии вместе с водой, маслом и другими жидкими компонентами пластификаторов.

Приготовленная в смесителе пластифицированная масса подвергается проминке и уплотнению для ликвидации воздушных включений и получения двухфазной высококонцентрированной структурированной системы пластичного формовочного полуфабриката. Вакуумная проминка в вакуум-мялках производится только при массовом производстве керамических конденсаторов, а при серийном — часто ограничиваются упрощенными способами проминки. Полуфабрикаты, приготовленные с сухими связующими веществами и с высоковязкими растворами и эмульсиями (вязкостью 200 *пуаз* и выше), при вылеживании становятся однороднее и формируются лучше. Полуфабрикаты, полученные смешением массы с низковязкими растворами и эмульсиями, при вылеживании упрочняются, вследствие частичного образования конденсационных связей между твердыми частицами, и формируются хуже. Такие полуфабрикаты необходимо протягивать сразу после их приготовления, а в случае, если это не было сделано, то перед протяжкой они должны быть вновь сбиты (промяты).

Протяжка трубчатых заготовок керамических конденсаторов из пластичного формовочного полуфабриката производится на вертикальных поршневых прессах с гидравлическим или механическим приводом. В цилиндр поршневого пресса помещается заготовка, внутренний диаметр которой соответствует

диаметру цилиндра. Протяжка осуществляется при постоянном давлении с максимальной скоростью, при которой возможна приемка заготовок. Протянутые заготовки принимаются на деревянные лотки, смазанные трансформаторным маслом, или на сухие картонные лотки и укладываются на деревянные противни.

Иногда заготовки сразу после протяжки, для повышения механической прочности и лучшего проведения окончательной сушки, проходят через нагретую до 600—900° С электрическую печь, где подсушиваются горячим воздухом или за счет инфракрасного излучения раскаленной спирали. Сушка протянутых заготовок осуществляется сперва на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре 80—120° С. Обжиг трубчатых заготовок производится в подвешенном состоянии.

Для обжига высушенные тонкостенные трубки устанавливаются («забираются») в шамотные крышки. Чтобы предотвратить размокание и выпадение заготовок, вставленных во влажные крышки, заготовки или предварительно обжигаются в горизонтальном положении до 800—1100° С, или концы их окунаются в жидкий капонлак. Иногда для этой же цели в состав пластичного формовочного полуфабриката вводят 3—4% термореактивных мочевиноформальдегидных смол (например, МФ-17). Приготовление полуфабриката и оформление заготовок при использовании таких смол производится обычным образом, однако при этом следует обеспечить хорошую вытяжную вентиляцию над всем технологическим оборудованием, так как в процессе обработки выделяется формальдегид.

Отверждение заготовок с термореактивными смолами достигается термической обработкой при температуре 120—130° С в течение 1,5—2 час в сушильных шкафах или в конвейерной сушилке. Трубки с толщиной стенки около 1 мм и выше перед обжигом разрезаются абразивным кругом или стальным ножом на заготовки конденсаторов соответствующего размера с учетом коэффициента усадки по длине. Для обжига нарезанные трубки устанавливаются торцом на шамотные подставки, подсыпанные порошком, не реагирующим с данным материалом, или на подставки из того же материала.

Обжиг нарезанных заготовок производится в туннельных (щелевых) печах, на плитках или в камерных печах и горнах. Обжиг заготовок в подвешенном состоянии осуществляется в камерных электрических печах или горнах. Обожженные заготовки разрезаются абразивными дисками в соответствии с требуемыми размерами и поступают на металлизацию.

Изготовление корпусов герметизированных конденсаторов

Корпуса (чехлы) изготавливаются из термостойкого механически прочного глиноземистого материала — ультрафарфора УФ-46.

Масса для корпусов готовится мокрым помолом в ротационных шаровых мельницах. Иногда для ускорения технологического

процесса и сокращения намола мелющих тел все тощие компоненты предварительно измельчаются в вибрационных мельницах, а в ротационных производится только незначительный домол тощих, их смешение с глиной и помол содержащихся в глине тощих примесей (песка). Так как помол крупных частиц песка в присутствии большого количества тонкодисперсных частиц массы измельченного глинозема, углекислого бария и мела и особенно пластичной глины, вводимой в количестве 26% от веса массы, происходит очень плохо, для получения ультрафарфора недопустимо применение запесоченных глин. Содержание в глине песка в количестве 1—2% резко снижает интервал обжига материала и ухудшает его свойства. Полученная мокрым помолом ультрафарфоровая масса не должна содержать более 0,05—0,08% частиц размером более 60 мк.

Приготовление пластичного формовочного полуфабриката ультрафарфоровой массы производится шликерным способом. После отжатия на фильтр-прессе при давлении 8—12 атм коржи вылеживают несколько дней, после чего они поступают на вакуумную проминку в вакуум-мялках, где влажная масса гомогенизируется, обезвоздушивается и уплотняется.

Приготовленный таким образом для протяжки пластичный формовочный полуфабрикат имеет влажность 22—23%, пластическую прочность $(1 \div 1,5) \cdot 10^5 \text{ дин/см}^2$ и пропорциональное развитие упругих, пластических и эластических деформаций.

Протяжка заготовок корпусов круглой или овальной формы выполняется на вертикальных поршневых прессах с механическим или гидравлическим приводом. Скорость протяжки составляет 0,2 м/сек. Протянутые заготовки длиной около 0,8 м принимаются на чистые сухие гладкие деревянные лотки и укладываются на дюроалюминиевые противни.

Заготовки сушатся сперва на воздухе, а затем в сушильных шкафах при температуре 200—250° С. Высушенные заготовки выдерживаются для снятия напряжений при комнатной температуре, прогреваются при температуре около 80° С и парафинируются в течение 10—20 мин при 70—80° С.

Парафинированные заготовки охлаждаются и нормализуются—выдерживаются для снятия внутренних напряжений не менее 6 час в нормальных условиях, после чего разрезаются в соответствии с требуемыми размерами на полуавтоматах абразивными кругами из зеленого карборунда.

Нарезанные заготовки зачищаются от пыли, устанавливаются торцами на подсыпанные глиноземом плитки и обжигаются в туннельных печах. На обожженные заготовки наносится шликер легкоплавкой глазури; обжиг глазурного покрытия производится в конвейерных электропечах.

В отдельных случаях глазурование выполняют тугоплавкой глазурью, наносимой на обожженные до 800—1000° С заготовки. При этом обжиг глазури совмещают с окончательным обжигом кор-

пусов. В массовом производстве такой способ неудобен, так как затрудняет механизацию процесса.

Существует технологическая схема изготовления корпусов из пластичного формовочного полуфабриката ультрафарфоровой массы, получаемого бесшликерным способом из массы, приготовленной вибропомолом. По этой схеме полуфабрикат готовят на бегунах при смешении массы с раствором поливинилового спирта.

Трубки, приготовленные из такой массы, после сушки обладают высокой механической прочностью и не нуждаются в парафинировании для механической обработки. На высушенные заготовки возможно наносить шликер тугоплавкой глазури, обжигаемой при температуре спекания материала. Обжиг заготовок из полуфабриката с поливиниловым спиртом можно производить очень быстро, так как содержание органических веществ в полуфабрикate не превышает 1% и выгорание их происходит постепенно.

Этот способ практического применения пока не получил, вследствие трудности приготовления и вакуумной обработки больших объемов полуфабриката в условиях массового производства.

Изготовление оснований непроволочных сопротивлений

Штабики — основания непроволочных сопротивлений — обычно изготавливаются из пластичных керамических материалов, содержащих много глины и каолина. Минеральное сырье для штабиковых масс должно быть обогащенное, очищенное от посторонних примесей. Массы для изготовления штабиков готовят мокрым помолом в ротационных шаровых мельницах. Для получения плотного беспористого черепка штабиков необходим длительный очень тонкий помол в условиях, предотвращающих намол мелющих тел. Шликер после помола тщательно очищается от примесей пропусканием через фильтр-сепаратор (вибросито с сеткой № 006) и электромагнитный сепаратор. Масса отжимается в фильтр-прессе и обрабатывается в вакуум-мялке при разрежении не менее 750 мм рт. ст. Окончание вакуумирования определяется достижением отсутствия воздушных включений и соответствующей постоянной влажности, которая необходима для стабильности усадки заготовок.

Протяжка заготовок производится на вертикальных поршневых прессах. Протянутые заготовки во влажном состоянии надрезаются по длине и сушатся сперва на воздухе, затем в сушильном шкафу. Высушенные заготовки разламываются по надрезам, торцы штабиков зачищаются, на них заделывается специальным приспособлением фаска, после чего штабики устанавливаются торцами на подставки и обжигаются в горнах или туннельных печах.

В настоящее время разработаны способы изготовления штабиков из безглинистых керамических масс на основе синтезированных соединений (например, форстерита). Такие массы готовятся сухим вибрационным помолом. Пластичный формовочный полуфабрикат готовится с гидроорганическим пластификатором,

состоящим из высоковязкого водного раствора метилцеллюлозы, глицерина и тунгового масла, или с парафиновым термопластичным пластификатором (протяжка при температуре около 50°C). Из безглинистых материалов штабики изготавливаются также способами горячего литья под давлением и непрерывного литья.

При изготовлении некоторых видов сопротивлений штабики после обжига шлифуются на бесцентровых шлифовальных станках мелкозернистыми абразивными кругами. Во всех случаях к качеству поверхности предъявляются очень высокие требования в отношении отсутствия раковин и рисок, а также отсутствия посторонних включений.

Формование шаблоном в пористых формах

При изготовлении радиокерамики свободное формование на гончарном круге почти не применяется. Формование в пористых формах, главным образом гипсовых, используется в производстве крупногабаритных высоковольтных изоляторов.

При формовании одна из поверхностей оформляемого изделия профилируется формой, а другая — шаблоном. Профилирующий инструмент выбирается в зависимости от конфигурации и назначения изделия, а также требований, предъявляемых к его поверхности.

Конструкция формовочных станков обусловлена формой и размером изготавливаемых изделий. Для небольших изделий применяются простые станки, в которых шаблон, закрепленный наклонно, описывает круговую траекторию около оси кронштейна, укрепленного на станине станка. Изделия с расширяющейся внутренней полостью формуются более сложными шаблонами, поворачивающимися после попадания в форму.

Шаблон изготавливается в соответствии с контуром оформляемого изделия из стального листа. Для этой цели желательно применять нержавеющую легированную сталь. Для обеспечения уплотнения массы при формовании часть шаблона затачивается под углом $10\text{--}20^{\circ}$ к поверхности формы.

Для формования в гипсовых формах применяется формовочный полуфабрикат с влажностью от 20 до 23%, уплотненный и обезвоздушенный в вакуум-мялках. Формовочный полуфабрикат, помещенный в пористую форму, формируется и частично уплотняется под действием давления шаблона. Излишек массы выходит из-под шаблона и срезается ножом или специальной струной. Перед окончанием формования для получения гладкой поверхности масса увлажняется с помощью пульверизатора. Оформленная в гипсовой форме заготовка слегка подсушивается вместе с формой, после чего извлекается из формы и подсушивается в сушилах с регулируемой влажностью. Во время формования и подсушки за счет капиллярного действия пористой формы часть влаги из массы удаляется, благодаря

чему повышаются пределы ее текучести и прочность на изгиб. Становится возможным извлечение из форм крупногабаритных заготовок и сохраняется конфигурация.

Всасывающая способность формы возрастает с увеличением пористости, но механическая прочность ее при этом уменьшается. Пористость гипсовых форм регулируется тониной помола гипса и количеством воды при затворении. Формы для пластического формования изготавливаются из тонкоизмельченного гипса с величиной частиц не более 0,1 мм и имеют следующие характеристики: влажность 3—5%, водопоглощение 30—40%, оборачиваемость 80—100 циклов.

Качество полученных заготовок зависит от уплотняющего действия шаблона. На простых станках масса с каждым оборотом формы подвергается профилирующему и уплотняющему воздействиям. Скорость формования зависит от размеров изделия, технологических и структурно-механических характеристик пластичного формовочного полуфабриката.

Число оборотов формы на практике обычно определяется по следующей формуле:

$$N = \frac{60}{D} \sqrt{\frac{3\sigma'}{\gamma}},$$

где D — наружный размер формуемой заготовки (при оформлении гипсовой формой внутренней поверхности) или гипсовой формы (формой профилируется наружная поверхность);

σ' — допустимое сложное механическое напряжение;

γ — удельный вес.

При формовании шаблоном наружной поверхности σ' принимается равным половине разрушающего массу напряжения. При профилировании наружной поверхности гипсовой формой σ' берется равным 0,2 разрушающего напряжения гипсовых форм. Это объясняется тем, что при формовании полых изделий масса центробежными силами прижимается к форме. Заготовка полностью оформляется за 30—60 оборотов.

В настоящее время станки с вращающимися формами в ряде случаев вытесняются станками с неподвижными формами и вращающимися быстроходными многошаблонными формовочными головками. При применении таких головок скорость станка может быть увеличена в два-три раза.

Формовочные головки состоят из стального диска с тремя стальными шаблонами, радиально закрепленными под углом 120°, и с тремя пустотелыми бронзовыми колодками. К шаблонам прикреплены ножи для отрезания излишков массы, выдавливаемой из-под шаблонов. Поверхность заготовки увлажняется с помощью трех пневматических форсунок. Вращающиеся головки делают 1000—1200 об/мин. Благодаря высокой скорости деформации и применению трех шаблонов производительность даже при одношпindel-

ных станках увеличивается в 8—10 раз. Применение многошпиндельных полуавтоматов еще более повышает производительность формовки.

Технологическая схема изготовления крупных высоковольтных изоляторов

Наиболее крупные изоляторы для мощных радиостанций и линий высоковольтных передач изготавливаются формованием во вращающихся гипсовых формах. Такие изоляторы оформляются из уплотненного в вакууме пластичного формовочного полуфабриката высоковольтной фарфоровой или корундо-муллитовой массы по следующей технологической схеме: формование частей в гипсовых формах из пластичного формовочного полуфабриката с влажностью 22%; подсушка в гипсовых формах до влажности 18—20%; извлечение из форм; сушка в сушильных устройствах до влажности 16—18%; оправка частей и склейка изоляторов при помощи шликера массы; сушка в сушильных устройствах до влажности 0,5%; глазурирование; обжиг.

По этой схеме для формования крупных заготовок частей изоляторов используется пластичный формовочный полуфабрикат с влажностью 22%. При меньшей влажности, вследствие недостаточной пластичности полуфабриката, во время формования крупных заготовок при сравнительно малой скорости деформации могут возникнуть внутренние напряжения, вызывающие растрескивание при сушке и обжиге.

Однако при формовочной влажности механическая прочность массы весьма незначительна. Очень мал также предел текучести. Если извлечь из формы только что оформленную заготовку, она деформируется («подсядет») под действием собственного веса. Повышение прочности заготовок при удалении части влаги непосредственно в форме обеспечивает сохранение заготовки после извлечения ее из формы.

Подсушкой до влажности 16—18% прочность заготовки повышается до 8—12 кг/см², что достаточно для предохранения заготовки от деформации под действием собственного веса.

Горячее формование изоляторов

Горячее формование высоковольтных изоляторов в гипсовых формах является одной из разновидностей способа формования, отличающейся тем, что внутренняя полость заготовки профилируется не шаблоном, а вращающимся горячим штемпелем. Штемпель, имеющий форму, соответствующую форме полости изолятора, подогревается до 110—140° С. В месте соприкосновения штемпеля с влажной пластичной массой на поверхности оформляемой заготовки образуется пленка пара, предотвращающая возможность прилипания штемпеля к массе даже при сложной конфигурации его. В приле-

гающих к штемпелю слоях массы температура повышается, вследствие чего повышается ее пластичность.

Штемпель, вращающийся со скоростью около 1000 об/мин и создающий удельное деление на массу 6—10 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$, уплотняет заготовку значительно сильнее, чем шаблон. Структурная вязкость формовочного полуфабриката при формовании штемпелем уменьшается из-за повышения температуры и большей скорости деформации, разрушающей структуру.

Разрушение структуры предотвращает возникновение ориентации частиц при деформации и связанных с ориентацией внутренних напряжений. После тиксотропного упрочнения заготовка приобретает плотную однородную структуру, значительно более правильную, чем у заготовок, оформленных холодным формованием, или у исходного формовочного полуфабриката.

Повышенная рабочая температура, значительная скорость вращения штемпеля и большое формующее давление, достигающее при формовании подвесных изоляторов до 5—8 T на всю заготовку, — вызывают необходимость упрочнения гипсовых форм, которое достигается стягиванием их стальными обручами.

Формование в «горячих прессах» нагретым пуансоном делает возможной организацию высокопроизводительных технологических линий изготовления высоковольтных радиотехнических изоляторов, выпускающих до 500—1000 изоляторов в смену. Горячее формование производится из высокопластичной массы с влажностью 22—24%.

Прессовое формование в металлических формах

Керамические изделия сложной конфигурации, не имеющие формы тел вращения, которые нельзя отформовать с помощью вращающихся шаблонов, головок и штемпелей, иногда оформляются из пластичного формовочного полуфабриката прессовым формованием на ударных прессах. Основой такого формования является лавинное уменьшение структурной вязкости полуфабриката при интенсивном быстром воздействии давления, вследствие разрушения коагуляционной структуры, возникающей вновь после прекращения воздействия.

Для предотвращения прилипания отформованных заготовок к прессформе рабочая поверхность матриц и пуансонов смазывается жирными смазками или припудривается сухими гидрофобными тонкодисперсными порошками — ликоподия, графита, талька.

В последнее время разработан способ предотвращения прилипания заготовок пропусканием переменного или постоянного тока, образующего на поверхности водяную или газовую пленку.

Возможно введение смазывающих веществ и непосредственно в состав пластичной массы. Такой способ особенно приемлем при изготовлении изделий из безглинистых материалов.

Ударное прессовое формование может производиться или из предварительно подготовленного кома обезвоздушенной пластич-

ной массы или непосредственно из ленты массы с ленточного вакуумного пресса. В этом случае ударное прессовое формование внешне аналогично штампованию металлических деталей.

Прессовое формование производится одним или несколькими быстрыми ударами верхнего пуансона. При медленной постепенной подаче давления структура оформленных заготовок приобретает внутренние напряжения, которые проявляются в виде рисков и трещин. Остаточные внутренние напряжения структуры вызывают дополнительное растрескивание при обжиге и деформацию заготовок.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

ОФОРМЛЕНИЕ ЗАГОТОВОК МЕТОДАМИ ПРЕССОВАНИЯ

8-1. ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПРЕССОВАНИЯ

Прессование заготовок из сыпучих порошков является одним из наиболее производительных способов их оформления. Основные преимущества этого способа — простота, дешевизна, высокая производительность и точность размеров получаемых заготовок. К его недостаткам относятся дефицитность и сравнительно высокая стоимость прессов и сложных прессформ.

В большинстве случаев прессованием получают полностью оформленные заготовки с конфигурацией, соответствующей конфигурации оформляемого изделия. В ряде случаев прессуются заготовки простой формы, из которых заготовки заданной конфигурации получают с помощью механической обработки.

Размер прессуемых деталей сравнительно невелик. Наиболее выгодно прессование при изготовлении мелких и средних деталей высотой до 5—10 мм, с диаметром или длиной и шириной от 10 до 100 мм. Экономичность процесса прессования определяется высокой производительностью приготовления прессовочных порошков и прессования керамических заготовок.

Производительность прессования на быстроходных пневматических, механических и гидравлических прессах при использовании одноместных стационарных прессформ и объемной дозировки пресс-порошка составляет от одной до трех-четырёх тысяч заготовок за смену. При использовании автоматических кулачковых и карусельных прессов с одного пресса за смену при одноместной прессформе может быть получено до 16—20 тысяч заготовок, а при многоместных прессформах — соответственно больше. При этом один рабочий может обслуживать несколько прессов-автоматов.

В зависимости от формы прессуемых заготовок и специальных требований к изделиям прессование можно производить тремя способами, отличающимися пластичностью пресспорошка и его поведением во время прессования:

1) простым, или сухим прессованием с малым количеством пластификатора;

2) пластическим и термопластическим прессованием пресспорошков с большим количеством твердых неводных органических пластификаторов;

3) пластическим прессованием и штампованием порошков с большим количеством гидроорганических эмульсионных пластификаторов.

Характерная особенность прессования заготовок из порошкообразных керамических материалов состоит в том, что разобщенные частицы прессовочного порошка сближаются под воздействием большой внешней силы в объеме прессующего инструмента (пресс-формы) и жестко связываются за счет внутренних сил, действующих в системе между сближенными частицами, разделенными прослойками пластификатора.

Прессовочные порошки являются трехфазными дисперсными системами, представляющими собой совокупность гранул — агрегатов частиц керамической массы, соединенных прослойками жидкого или твердого пластификатора и воздуха. Воздух находится не только между гранулами, но и в них самих, поскольку количество пластификатора обычно недостаточно для покрытия всей поверхности керамических частиц и заполнения всех промежутков между ними. В порошках для пластического и термопластического прессования воздух содержится практически только между гранулами, а внутри гранул — лишь в виде включений в бинарной системе массы с пластификатором.

Пресспорошки относятся к грубодисперсным системам с размером частиц до 1,2 мм. Они обладают свойствами сыпучих тел. Средний размер гранул пресспорошка в десятки и сотни раз превышает размер зерен массы. В каждой грануле пресспорошка содержится от нескольких тысяч до нескольких десятков и даже сотен тысяч минеральных частиц в зависимости от дисперсности массы и размера гранул. Гранула представляет собой структурированную систему из частиц массы и пластификатора с конденсационными и коагуляционными связями. Структура гранул характеризуется плотностью упаковки твердых частиц и комплексом структурно-механических параметров.

Основными параметрами являются плотность и пластичность. Структурно-механические характеристики гранул определяются распределением, упаковкой и взаимодействием твердых частиц и пластификатора.

В сыпучем порошке контакт между гранулами осуществляется только в отдельных точках. При прессовании под действием приложенного давления гранулы сближаются. При соприкосновении и взаимодействии сжимаемых большим давлением гранул имеют место их пластичная деформация, а также хрупкое разрушение. Эти процессы приводят к более плотной упаковке частиц, увеличению их поверхности контакта, а следовательно, и к большей связи между частицами.

В пресспорошке гранулы занимают от 25 до 40% объема. В процессе прессования заключенный в пресспорошке воздух

должен быть полностью удален, а частицы сближены таким образом, чтобы добиться максимальной плотности упаковки в заготовке.

8-2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРЕСПОРОШКОВ

Приготовление пресспорошков производится почти исключительно из сухих порошков керамических масс.

На рис. 8-1 приведена схема приготовления пресспорошков радиокерамических материалов.

Возможны различные варианты схемы, отличающиеся применением технологическим оборудованием, совмещением или разделением отдельных операций, различными технологическими режимами проведения операций. Так, смешение массы с пластификатором производится или в лопастном смесителе, или на бегунах (бегунковом смесителе) при комнатной либо при повышенной температуре; гранулирование — протиранием смеси через сито или дроблением брикетированной массы.

Массы,готавливаемые мокрым помолом, должны быть тщательно просушены до остаточной влажности не более 0,5%.

Пресспорошки с термопластичными твердыми пластификаторами готовят на бегунах с обогреваемым подом.

При обработке на бегунах одновременно протекают процессы смешения массы с пластификатором, перетирания смешиваемой массы между подом и катками и многократного уплотнения под действием веса катков. Во время последнего процесса происходит частичное удаление воздуха из смеси. Хорошее смешение может быть достигнуто также в вибрационных камерных смесителях без мелющих тел, особенно при вакуумировании камеры с массой в период смешения (рис. 8-2).

Под влиянием высокочастотной вибрации (3000 колебаний в минуту) масса внутри камеры смесителя 3 интенсивно перемешивается с пластификатором. Улучшению смешения способствует наличие лопастей 6, неподвижных или вращающихся в направлении, противоположном движению массы.

Вакуумирование смесителя с массой облегчает смачивание пластификатором всей поверхности керамических частиц и всех неровностей их микрорельефа. Для приготовления пресспорошков с парафиновым пластификатором вибрационные вакуумные смесители снабжают обогреваемой рубашкой.

Первоначальное образование коагуляционной структуры смеси массы с пластификатором происходит уже во время самого процесса смешения керамической массы с пластификатором. Характер структурирования при смешении зависит от количества введенного пластификатора и его поверхностной активности. В большинстве случаев оно происходит при введении пластификатора в количестве, превышающем 35—40% объема уплотненной смеси массы с пластификатором. При наличии поверхностно-активных веществ структурирование начинается и при меньшем количестве пластификатора.

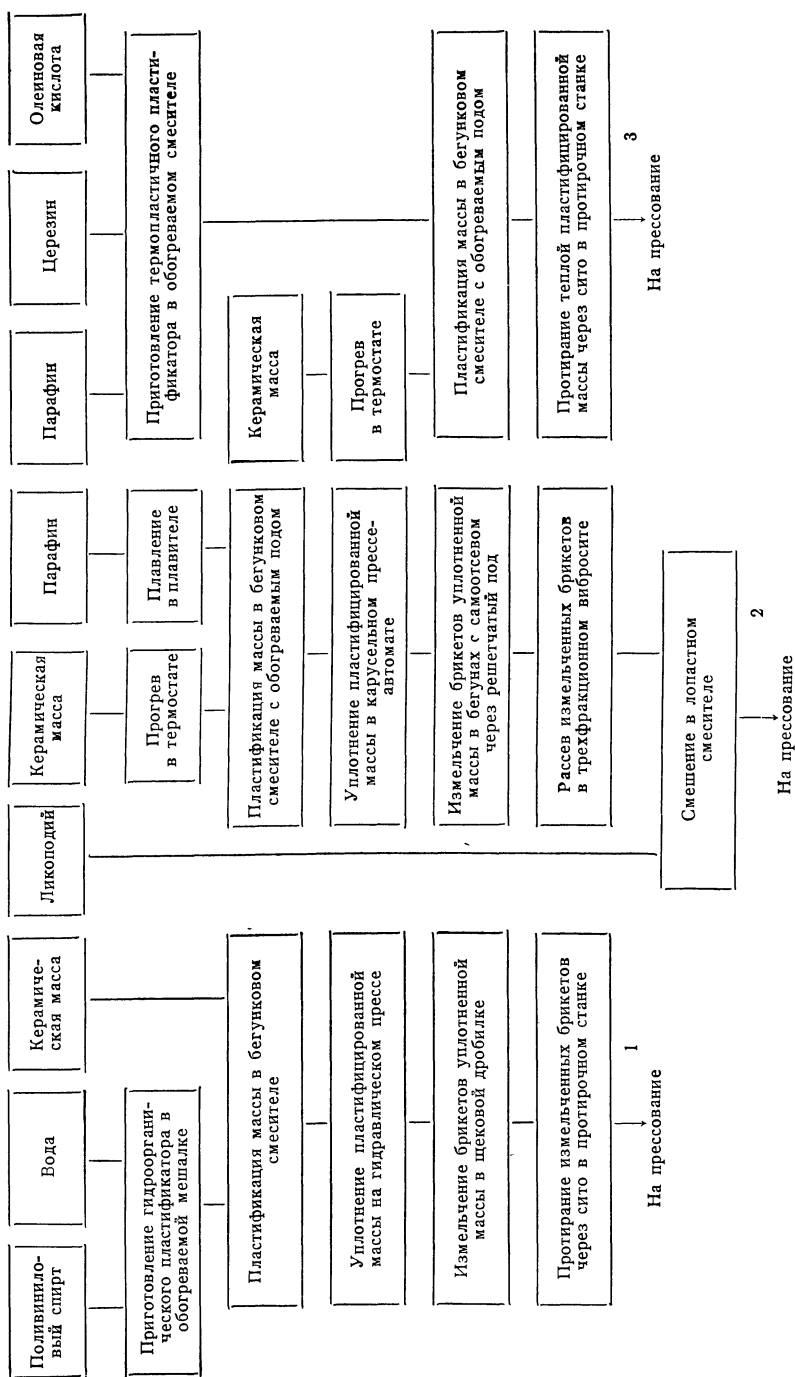


Рис. 8-1. Основные технологические схемы приготовления пресспорошков радиокарамических материалов.
 1 — пресспорошков с гидроорганическим пластификатором; 2 — пресспорошков для прессования на прессах-автоматах; 3 — пресспорошков (на парафиновых пластификаторах) для термопластического и пластического прессования.

Если во время смешения образуется достаточно плотная и прочная структура, то полученный продукт может непосредственно подвергаться гранулированию. Если же количество пластификатора мало и после смешения структура оказывается недостаточно плотной, то производится уплотнение массы прессованием при удельном давлении 150—300 кг/см², после чего уплотненная масса гранулируется.

Структурно-механические свойства гранул сильно зависят от их плотности, определяемой коэффициентом упаковки

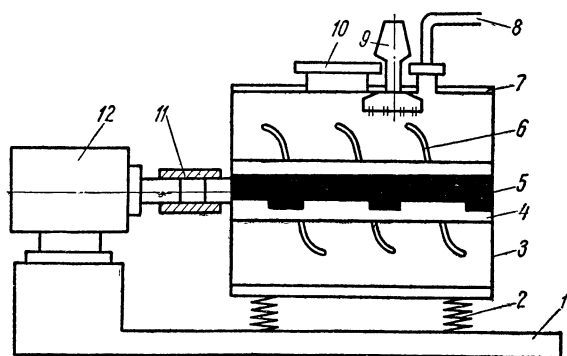


Рис. 8-2. Принципиальная схема камерного вибро-вакуум-смесителя.

1 — основание; 2 — пружины; 3 — камера смесителя; 4 — дебалансный вибратор; 5 — дебалансный вал; 6 — лопасти; 7 — термостатирующая рубашка; 8 — вакуумная линия; 9 — питатель подачи пластификатора с разбрызгивающим устройством; 10 — загрузочный люк; 11 — соединительная муфта; 12 — электродвигатель.

к и, который характеризует расстояние между зернами массы. Поэтому зависимость структурно-механических свойств от давления предварительного уплотнения различна для малопластичных и для высокопластичных пресспорошков. При малом содержании пластификатора с ростом уплотнения расстояние между твердыми частицами уменьшается столь сильно, что вследствие увеличения числа контактов между ними сильнее проявляются неровности микрорельефа и увеличивается число конденсационных связей. Следствием этого является уменьшение пластичности пресспорошка при увеличении давления предварительного уплотнения. У пресспорошков с большим содержанием пластификатора, достаточным для сглаживания всех неровностей микрорельефа частиц, с увеличением коэффициента упаковки пластичность возрастает, так как уменьшается содержание воздуха, действующего как отошающая добавка, увеличивающая внутреннее трение в массе.

Выбор давления предварительного уплотнения определяется необходимыми для последующей работы структурно-механическими свойствами гранул и характером зависимости пластичности и содер-

жания воздуха в пресспорошке от давления. При применении пластичных пресспорошков приходится принимать во внимание также механическую прочность структуры, сильно возрастающую с увеличением уплотнения массы, из-за чего возрастает трудность гранулирования. Обычно малопластичные пресспорошки уплотняются при удельном давлении $150\text{--}250 \text{ кг/см}^2$; иногда для лучшего удаления воздуха уплотнение производится дважды. Пластичные пресспорошки, хорошо уплотненные в нагретом состоянии на бегунах, как правило, могут применяться без дополнительного уплотнения. При смешении массы с пластификатором в лопастных смесителях уплотнение высокопластичных порошков производится при удельном давлении $250\text{--}300 \text{ кг/см}^2$. При приготовлении пресспорошков для прессования крупных деталей необходимо производить двукратное уплотнение при удельных давлениях 200 и 400 кг/см^2 .

Гранулирование уплотненной массы может производиться различными способами. При применении быстроходных дробилок типа дезинтегратора и молотковых мельниц много массы налипает на рабочие органы и поэтому теряется. Продукты измельчения сильно загрязняются материалами мелющих органов и имеют гранулометрический состав, не соответствующий требованиям прессования. При расसेве продуктов помола получается очень много пыли. Поэтому дезинтеграторы и молотковые мельницы для гранулирования применяются редко.

Наиболее часто применяются бегуны с решетчатым подом, на которых материал раздавливается под действием веса катков, а измельченная масса удаляется через отверстия в решетке. При этом гранулометрический состав измельченной массы также не соответствует оптимальному. Наряду со слишком крупными частицами получается свыше 25% мелкой пылевидной фракции с размером гранул меньше $0,15 \text{ мм}$. При дроблении на бегунах за счет производимого механического воздействия дополнительно искажается структура уплотненной массы, внутри гранул появляются микротрещины и внутренние напряжения. Гранулы, полученные на бегунах, отличаются совершенно неправильной формой, вследствие чего ухудшается укладка их в прессформах при засыпке и увеличивается коэффициент уплотнения при прессовании.

Желательное улучшение гранулометрического состава достигается вибрационным рассевом, при котором удаляется слишком мелкая фракция гранул, а гранулы основной фракции, проходя по решетке, округляются за счет обламывания выступающих частей. Значительно труднее устранить искажение структуры гранул и улучшить правильность упаковки твердых частиц в грануле. Такой эффект достигается только при длительном вылеживании подготовленного пресспорошка. При вылеживании происходит перераспределение пластификатора, следствием которого является уменьшение внутренних напряжений и улучшение пластичности.

В последнее время за рубежом и в СССР разрабатывается способ непосредственного получения гранулированного пресспорошка из шликера, приготовленного мокрым помолом. Этот способ основан на том, что шликер, содержащий необходимые связующие и пластифицирующие вещества, распыляется через форсунку или вращающимся диском и в виде капель подсушивается в потоке подогретого воздуха (рис. 8-3). В зависимости от температуры и скорости потока воздуха возможно получить пресспорошок любой требуемой влаж-

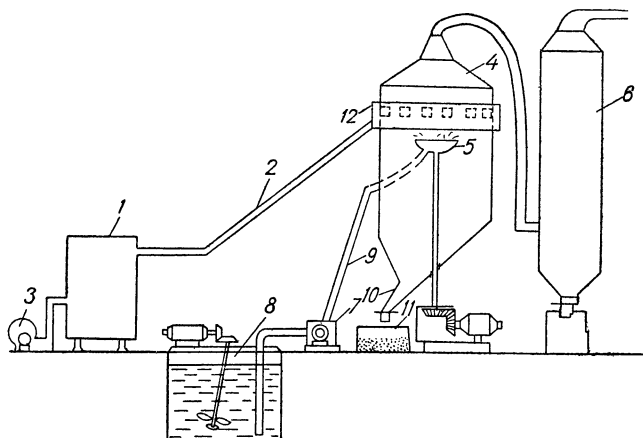


Рис. 8-3. Принципиальная схема установки для получения гранулированного пресспорошка распылением жидкого шликера.

1 — калорифер; 2 — воздухопровод; 3 — вентилятор; 4 — сушильная камера; 5 — распылитель шликера; 6 — циклон; 7 — мембранный насос; 8 — хранилище шликера с пропеллерной мешалкой; 9 — шликеропровод; 10 — рукав отбора пресспорошка; 11 — сборник пресспорошка; 12 — распределитель воздуха.

ности, а следовательно, и пластичности, состоящий из округлых гранул необходимых размеров. Величина гранул регулируется скоростью вращения распыляющего диска или давлением воздуха в форсунке. После вылеживания, необходимого для усреднения влажности по всему объему гранул, такой пресспорошок может быть применен для прессования без дополнительного уплотнения или рассева. Недостатком способа является малая плотность гранул пресспорошка, затрудняющая получение крупных хорошо уплотненных заготовок радиодеталей.

8-3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕСПОРОШКОВ

Основными характеристиками пресспорошков являются: пластичность, сыпучесть, насыпной вес, коэффициент уплотнения при давлении прессования и коэффициент усадки деталей, опрессованных при данном давлении, а также коэффициенты упаковки твердых частиц в пресспорошке и в заготовках.

Пластичность

Пластичность пресспорошков определяет возможность образования изотропной структуры прессованной заготовки с соответствующим комплексом структурно-механических характеристик. Величина пластичности прессовочного порошка должна соответствовать конфигурации и размеру изделий, которые из него изготавливаются.

Пластичность пресспорошка зависит от количества введенного пластификатора, пленки которого, сорбированные на зернах массы, играют роль смазки, уменьшая во время прессования трение частиц между собой и о стенки прессформы. С ростом содержания пластификатора и, следовательно, толщины сорбированных пластичных оболочек подвижность твердых частиц увеличивается, а потери на трение между ними становятся меньше.

Если в системе пластификатора недостаточно (меньше чем 25% объема уплотненной заготовки), то толщина оболочек недостаточна для сглаживания всех неровностей микрорельефа зерен массы, вследствие чего потери давления на трение еще довольно значительны. Во время прессования пластичные оболочки на частицах деформируются таким образом, что пластификатор занимает свободные промежутки между твердыми частицами. Часть пространства между частицами остается свободной от пластификатора и содержит воздух. Прослойки пластификатора между твердыми частицами малы или совсем отсутствуют, вследствие чего структура заготовок хрупка и не обладает пластической деформацией. С увеличением содержания пластификатора контакт между частицами может осуществляться и через пластификатор.

Когда количество пластификатора превышает 25—40% объема уплотненной заготовки, твердые частицы больше не могут непосредственно соприкасаться, и контакт между ними осуществляется только через слои сорбированного пластификатора. Полученная система состоит из двух фаз — твердой и жидкой, которая занимает все пространство между твердыми частицами. Включения запрессованного воздуха не являются органическими частями структуры, а могут рассматриваться как посторонние примеси. Такая система во многих отношениях аналогична пластичному формовочному полуфабрикату. При больших давлениях двухфазная структура может пластично деформироваться — течь в места, где меньше степень уплотнения массы, до тех пор, пока не достигается равномерность уплотнения. Этим предотвращается появление в системе внутренних напряжений и улучшается равномерность усадки различных частей заготовки.

Определение пластичности пресспорошка важно как при разработке его рецептуры, так и в процессе производства для контроля качества прессовочного порошка, особенно в случае его хранения. Существует несколько способов определения пластичности прессовочных порошков.

По одному из способов в качестве характеристики принимают потерю давления в $\kappa\Gamma$ на 1 мм высоты опрессованной заготовки. Для определения пластичности по этому способу при различных давлениях (при одностороннем приложении давления) прессуют серию высоких цилиндрических заготовок постоянного размера высотой 40 мм и диаметром 40 мм.

На заготовках определяется коэффициент усадки по диаметру K_Φ (отношение диаметра опрессованной заготовки к диаметру обожженной) со стороны приложения давления, где практически еще не было потерь давления на трение, и на противоположном конце, где потеря давления максимальна. По полученным значениям строится график зависимости K_Φ от давления (рис. 8-4).

На этом рисунке показан способ определения потери давления. Он состоит в том, что на кривой 2 находится точка А, соответствующая усадке (на конце заготовки, где часть давления потеряна) при интересующем нас давлении прессования $p_{пр}$ и ее ордината переносится до пересечения с кривой 1 в точке В.

Определяется $K_{\Phi 1}$ и эквивалентное давление $p_{э\kappa\text{в}}$ при отсутствии потерь давления. Потеря давления на трение

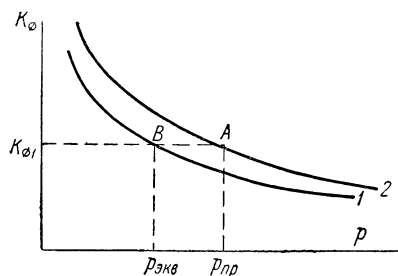


Рис. 8-4. Схема графического способа определения потери давления при прессовании по коэффициентам огневой усадки.

1 — кривая зависимости коэффициентов усадки по диаметру от приложенного давления на конце его приложения (где отсутствуют потери давления); 2 — то же, на противоположном конце.

$$\Delta p = p_{пр} - p_{э\kappa\text{в}}.$$

Относительная потеря

$$\Delta p' = \frac{p_{пр} - p_{э\kappa\text{в}}}{l},$$

где l — расстояние между сечениями, см.

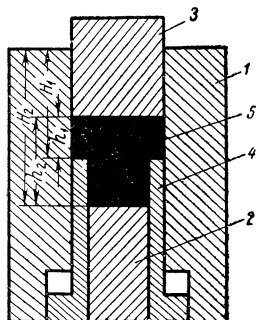
Сечения, по которым определяется коэффициент усадки, берутся для исключения влияния подсадки при обжиге, на расстоянии 5 мм от опорных плоскостей.

Этот способ весьма нагляден, но практически применим только для малопластичных пресспорошков. Для определения пластичности пресспорошков с различной пластичностью может быть применен способ, характеризующий пластичность пресспорошка по степени сложности заготовок, которые могут быть опрессованы из него. За характеристику сложности детали условно принято отношение наибольшего коэффициента засыпки к наименьшему.

Коэффициентом засыпки обозначается отношение высоты столба пресспорошка, засыпанного в прессформу, к высоте отпрессованной детали, измеренной в том же сечении:

$$K_3 = \frac{H}{h}.$$

Прибор для измерения пластичности представляет специальную прессформу с набором сменных пуансонов и вкладышей, позволяющих отпрессовать серию однотипных деталей цилиндрической формы с выступом вдоль оси. При смене пуансонов и вкладышей изменяются длина выступа и отношение коэффициентов засыпки.



В качестве численной характеристики пластичности принят коэффициент пластичности A , измеряемый на наиболее сложной детали, т. е. на детали с предельно допустимой длиной выступа, на котором отсутствует недопрессовка.

Вычисление коэффициента пластичности производится по формуле

$$A = \frac{K_{3, \text{ макс}}}{K_{3, \text{ мин}}} = \frac{H_1 h_2}{H_2 h_1},$$

Рис. 8-5. Принципиальная схема прибора для определения коэффициента пластичности пресспорошков.

1 — матрица; 2 — нижний сменный пуансон; 3 — верхний пуансон; 4 — сменный вкладыш; 5 — отпрессованная заготовка.

где размеры с индексом 1 получены на периферийной части, а с индексами 2 — на центральной части образца.

Таким образом, коэффициент пластичности представляет собой максимально возможное соотношение коэффициентов засыпки в испытательном приборе, при котором из этого пресспорошка при определенном давлении можно получить хорошо уплотненную заготовку.

На рис. 8-5 показано устройство прибора для определения пластичности пресспорошков.

В табл. 8-1 приведены размеры сменных пуансонов и вкладышей прибора для измерения пластичности пресспорошка.

Определение коэффициентов пластичности на приборе производится следующим образом: собирается прессформа из матрицы, нижнего пуансона и вкладыша, и в нее доверху засыпается испытуемый пресспорошок. Затем с помощью верхнего пуансона прессуются при удельных давлениях 500 и 1000 кг/см² заготовки цилиндрической формы с выступом в центральной части. Каждая последующая запрессовка отличается от предыдущей тем, что используется следующий комплект пуансонов, обеспечивающий получение заготовки с увеличивающимся отношением высоты выступа к толщине заплечика.

Прессование производится до тех пор, пока не обнаружится недопрессовка центральной части заготовки. Последний хорошо

Таблица 8-1

Коэффициенты сложности B при прессовании различными комплектами сменных пуансонов и вкладышей

Номер комплекта	Высота пуансона, мм	Высота вкладыша, мм	Высота столба засыпанного пресспорошка на периферии H_1 , мм	Высота столба засыпанного пресспорошка в центре H_2 , мм	Коэффициент $B = \frac{H_2}{H_1}$
1	73,0	70,5	29,5	29,5	1,08
2	70,9	66,0	34,0	34,0	1,17
3	69,0	61,0	39,0	39,0	1,26
4	67,3	57,6	92,4	42,4	1,29
5	65,8	53,0	47,0	47,0	1,37
6	64,0	48,8	51,2	51,2	1,42
7	61,0	40,0	60,0	60,0	1,53
8	76,0	61,6	38,4	38,4	1,60
9	73,0	53,0	47,0	47,0	1,74
10	69,0	44,0	56,0	56,0	1,81
11	61,0	26,0	74,0	74,0	1,90
12	57,9	18,2	81,8	81,8	1,95

спрессованный образец и служит для вычисления коэффициента пластичности данного пресспорошка.

При измерении на описанном приборе пластичность может характеризоваться также табличным коэффициентом сложности B , равным отношению высот столба пресспорошка в центральной и периферийной частях детали (табл. 8-1), и степенью пластичности B , соответствующей номеру комплекта вкладыша и пуансона, при котором прессуются наиболее сложные заготовки.

Характеристики B и B менее полно определяют пластичность порошка, поскольку они не учитывают величины коэффициента уплотнения, но находятся быстрее.

В случае высокопластичных порошков для пластического и термопластического прессования и штампования коэффициенты пластичности недостаточно полно характеризуют их пластические свойства и влияние на них различных технологических факторов. Пластические свойства таких порошков более точно могут характеризоваться текучестью, определяющей способность пресспорошка течь внутри прессформы.

Определение текучести производится на специальном приборе — прессформе (рис. 8-6) и основано на принципе измерения количества пластичной массы, протекающей внутри прессформы при определенных условиях: давлении, скорости подъема давления, времени и температуры.

Прибор состоит из цилиндрической матрицы 1, имеющей внутреннюю полость диаметром 50 мм, двух верхних сменных пуансонов 2, нижнего пуансона 3 и двух выталкивателей.

Сменные верхние пуансоны имеют сквозной центральный конусный канал.

Определение текучести производится следующим образом: в камеру прибора, образованную матрицей и нижним пуансоном, до краев засыпается испытуемый порошок. Сверху камера закрывается верхним пуансоном с конусным каналом. Собранная прессформа помещается на столе гидравлического пресса и на верхний пуансон дается давление, возрастающее с определенной скоростью. При максимальном давлении делается выдержка в течение 30 сек (у штамповочных порошков 10 сек). В начале подъема давления порошок в цилиндрической части прессовочной камеры уплотняется, превращаясь в однородную массу. При дальнейшем повышении давления

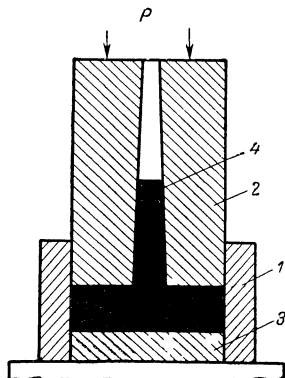


Рис. 8-6. Принципиальная схема прибора для определения текучести штамповочных порошков и порошков для пластического прессования.

1 — матрица; 2 — сменный верхний пуансон; 3 — нижний пуансон; 4 — уплотненный столбик полуфабриката.

и при выдержке под давлением масса начинает течь вверх по конусному каналу верхнего пуансона. Давление, приложенное к пресспорошку, расходуется на преодоление трения между перемещающимися частицами массы и на трение их о стенки канала прессформы. По мере увеличения высоты столба протекшей массы возрастает поверхность трения до тех пор, пока не наступает момент, когда приложенное давление уравнивается силами трения и масса перестает подниматься. Текучесть массы определяется высотой столба поднявшейся массы, измеряемого после извлечения заготовки из прессформы.

Для определения текучести желательно иметь специальный гидравлический пресс с электрическим приводом и регулировкой скорости поднятия давления. Однако определение можно производить и на гидропрессе с ручным насосом. В этом случае регулировка подъема давления и выдержки производится по секундомеру или часам с секундной стрелкой.

Величина столбика массы измеряется до места появления первой поперечной риски или матовой сетчатой поверхности, характеризующей недостаточность уплотнения массы. Характеристикой текучести является высота столбика уплотненной массы (в мм).

Прибор позволяет в широких пределах измерять текучесть штамповочных порошков и порошков для пластического прессования. Применение двух сменных пуансонов с конусными каналами и четырех различных эталонных давлений при определении пластичности позволяет исследовать как порошки для пластического прессования с относительно невысокой текучестью, так и штамповочные порошки и порошки для термопластического прессования со значительно более высокой текучестью. Применение сменных пуансонов и различных давлений по своему действию эквивалентно наличию нескольких измерительных диапазонов. Измерение теку-

Таблица 8-2

**Режимы определения текучести порошков для штампования,
пластического и термопластического прессования**

Наименование порошка и вид пластификатора	Относительная текучесть	Температу- ра при испытании, °С	Время подъема давления при испы- тании, сек	Удельное давление при испытании кг/см ²	Время выдержки при давлении, сек
Штамповочные порош- ки с гидрооргани- ческими пластифи- каторами	Повышенная*	20±5	10	80	10
	Пониженная	20±5	10	160	10
Порошки с гидроорга- ническими пласти- фикаторами для пластического прес- сования	Повышенная	20±5	20	500	30
	Пониженная*	20±5	30	750	30
Порошки для пласти- ческого прессования с неводными (пара- финовыми) пласти- фикаторами	Очень высокая	20±5	20	250	30
	Повышенная	20±5	30	750	30
	Пониженная*	20±5	40	1000	30
Порошки для термо- пластического прес- сования с неводными (парафиновыми) пластификаторами	Повышенная	45±5	20	500	30
	Средняя	45±5	30	750	30
	Пониженная*	45±5	40	1000	30

П р и м е ч а н и е. Звездочкой (*) отмечены наиболее часто применяемые режимы.

чести при различных давлениях обеспечивает высокую чувствительность прибора к незначительному изменению пластичности, например, вследствие испарения воды в случае применения гидроорганических пластификаторов, незначительных отклонений в рецептуре и технологии при приготовлении керамических материалов и пресс-порошков, смены партий сырья, колебания качества отдельных компонентов пластификаторов.

Режимы определения текучести штамповочных порошков и порошков для пластического и термопластического прессования с гидроорганическими и неводными (парафиновыми) пластификаторами приведены в табл. 8-2.

Сыпучесть

Свойство сыпучести определяет возможность равномерной засыпки прессовочного порошка в рабочую камеру прессформы. Особенно важна сыпучесть при прессовании на прессах-автоматах. Хорошая сыпучесть здесь необходима как для равномерного запол-

нения засыпной камеры, так и для предотвращения комкования, сводообразования и зависания пресспорошка в засыпном бункере.

Хорошая сыпучесть необходима и при прессовании заготовок с большими выступами и углублениями из малопластичных пресспорошков в прессформах с дифференциальной засыпкой, где требуется постоянство коэффициентов засыпки для различных частей прессуемых заготовок. Пресспорошок должен хорошо заполнять все углубления в засыпной камере прессформы и плотно прилегать ко всем стенкам камеры. Хорошая сыпучесть требуется также при прессовании крупногабаритных заготовок высоковольтных конденсаторов, так как комкование приводит к возникновению внутренней пористости и неравномерности уплотнения массы.

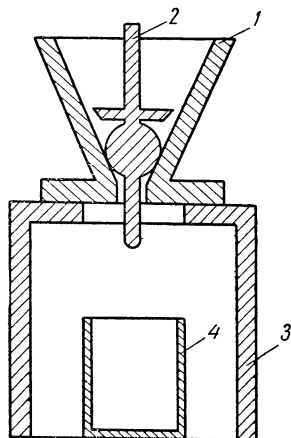


Рис. 8-7. Схема прибора для определения сыпучести.

1 — воронка; 2 — шаровой затвор; 3 — подставка; 4 — стакан.

Определение сыпучести производится на приборе, представленном на рис. 8-7. Этот прибор состоит из воронки 1 с цилиндрическим отверстием-соплом диаметром 15 мм и шарового затвора 2 с крестообразным разрыхлителем. Сыпучесть может измеряться как временем истечения определенного объема (или навески) порошка, так и количеством порошка, высыпавшегося из прибора за определенное время. Целесообразна весовая, а не объемная дозировка, чтобы на время истечения порошка не оказывало влияния изменение веса засыпанного порошка.

На указанном приборе величина сыпучести (измеряемая в $г/сек$) определяется при истечении из воронки 100 г пресспорошка.

Сыпучесть зависит главным образом от гранулометрического состава пресспорошка, формы гранул и их суммарной поверхности. Кроме того, на нее влияет удельный вес зерен материала и поверхностные свойства пластификаторов.

В табл. 8-3 приведены данные о сыпучести пресспорошка стеатита с различными пластификаторами при постоянном процентном содержании пластификатора и одинаковом гранулометрическом составе.

Наилучшей сыпучестью обладают пресспорошки с твердыми неводными пластификаторами, наихудшей — с гидроорганическими пластификаторами, содержащими масла. При одном и том же пластификаторе сыпучесть очень сильно зависит от размера и изомерности гранул пресспорошка и особенно от наличия в нем мелких частиц (пыли) с очень большой поверхностью контакта (табл. 8-4).

Прессовочные порошки из уплотненной массы обладают гораздо лучшей сыпучестью, чем из неуплотненной. С увеличением дисперс-

Таблица 8-3

**Сыпучесть пресспорошков стеатита с различными
пластификаторами**

Пластификатор	Сыпучесть, г/сек
Древесная смола	31,2
Касторовое масло	29,0
Парафин	34,1
30% раствор сульфитно-спиртовой барды	27,4
10% раствор поливинилового спирта	25,6

Таблица 8-4

Зависимость сыпучести пресспорошка от гранулометрического состава

Уплотнение	Рассев	Предель- ный размер гранул, мм	Количество гранул размером менее 0,15 мм, %	Форма гранул	Сыпучесть, г/сек
Отсутствует	Отсутствует	0—1,2	32,3	Всевозможная	Нет
Бегунное под действием ве- са катков при смешении на бегунах	Ручной	0—1,2	30,9	Неизометричная	Плохая 10,9 14,7 11,0 14,5 17,3
		0—1,2	10		
		0—1,2	5		
		0,15—1,2	0		
		0—0,9	5		
	Вибрационный (вибросито)	0,15—0,9	0	Округленная изометричная	
		0—1,2	10		
		0—1,2	5		То же
		0,15—1,2	0		
		0—0,9	10		
		0—0,9	5		
		0,15—0,9	8		
Двойное: бегун- ное с допол- нительным прессованием при удельном давлении 300 кг/см ²	Отсутствует	0—1,2	22,7	Всевозможная	Нет
	Ручной	0—1,2	10	Неизометричная	18,2
	Вибрационный (вибросито)	0—1,2	5	То же	19,6
		0,15—1,2	0	» »	21,3
		0,15—0,9	0	» »	16,7
		0—1,2	10	Округленная	21,7
		0—1,2	5	»	25,3
		0,15—1,2	0	»	28,6
		0,15—0,6	0	»	18,6

ности пресспорошка сыпучесть ухудшается вследствие увеличения суммарной поверхности контакта между гранулами и сил прилипания, между контактирующими частицами. Наличие мелких гранул (пыли) диаметром меньше 0,15 мм сильно уменьшает сыпучесть.

Значительно большей сыпучестью обладают пресспорошки после гранулирования на вибросите или в вибрационном смесителе, так как при вибрационной обкатке гранулы округляются и становятся более изометричными, чем у порошков, полученных непосредственно после дробления массы на бегунах с решетчатым подом или в рифленых валках. Количество пыли в порошках с хорошей сыпучестью не должно превышать 5—10%.

Насыпной вес, коэффициенты упаковки и уплотнения

Под насыпным весом понимается объемный вес пресспорошка, засыпанного при определенных условиях. Постоянные условия засыпки достигаются заполнением мерного сосуда из прибора для определения сыпучести.

Величина насыпного веса пресспорошка рассчитывается по формуле

$$\gamma_n = \frac{G_{пп}}{V},$$

где $G_{пп}$ — вес пресспорошка в мерном сосуде;
 V — объем мерного сосуда.

Понятие насыпного веса благодаря простоте и скорости определения широко употребляется в качестве рабочей характеристики гранулометрического состава пресспорошка.

Знание насыпного веса позволяет вычислить коэффициент упаковки пресспорошка, определяемый как отношение насыпного веса к теоретическому удельному весу отпрессованной беспористой заготовки:

$$K_{уп} = \frac{\gamma_n}{\gamma_t},$$

где γ_t — теоретический удельный вес уплотненной заготовки:

$$\gamma_t = \frac{G_{пп}}{V_t} = \frac{G_{пп}}{\frac{G_{мин}}{\gamma_{мин}} + \frac{G_{пл}}{\gamma_{пл}}};$$

здесь $G_{пп}$ — вес пресспорошка;

$G_{мин}$ — вес минеральной части пресспорошка в составе его навески;

$G_{пл}$ — вес пластификатора в составе навески пресспорошка;

V_t — теоретический объем, занимаемый идеально уплотненным порошком;

$\gamma_{мин}$ — удельный вес минеральных компонентов массы;

$\gamma_{пл}$ — удельный вес пластификатора.

Аналогично определяется объемный вес заготовки:

$$\gamma_{заг} = \frac{G_{заг}}{V_{заг}},$$

и коэффициент упаковки твердой фазы в заготовке:

$$K'_{уп} = \frac{\gamma_{заг}}{\gamma_t}.$$

В практике вполне достаточно характеризовать гранулометрический состав и уплотнение гранул пресспорошка насыпным весом, а уплотнение заготовок — объемным весом.

Коэффициент уплотнения пресспорошка при данном давлении есть отношение объема засыпанного в прессформу пресспорошка к объему отпрессованной заготовки:

$$K_{\text{упл}} = \frac{V_{\text{пп}}}{V_{\text{зар}}}.$$

Практически коэффициент уплотнения определяется как коэффициент засыпки: отношением высоты засыпанного пресспорошка

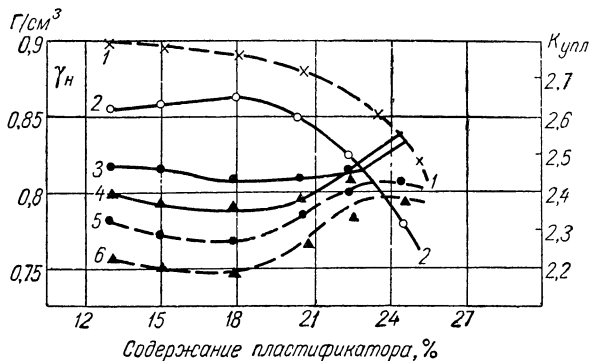


Рис. 8-8. Зависимость насыпного веса (1 и 2) и коэффициента уплотнения при удельном давлении 900 кг/см^2 (3 и 5) и 600 кг/см^2 (4 и 6) от процентного содержания парафиновых пластификаторов и давления предварительного уплотнения для пресспорошков из стеатита. (Сплошные кривые соответствуют предварительному уплотнению при удельном давлении 200 кг/см^2 , пунктирные — 400 кг/см^2).

к высоте отпрессованной заготовки при прессовании цилиндрических заготовок без выступов и углублений (см. стр. 248).

Коэффициент уплотнения при соответствующем давлении прессования зависит от гранулометрического состава пресспорошка, содержания пластификатора и давления предварительного уплотнения формовочного полуфабриката.

Коэффициент уплотнения практически используется при конструировании прессформ для вычисления объема прессовочной камеры и определения коэффициентов засыпки в различных частях прессформы.

Величины коэффициентов уплотнения и насыпного веса взаимосвязаны. Их зависимости от содержания пластификаторов, давления предварительного уплотнения и давления при прессовании приведены на рис. 8-8, а зависимость от гранулометрического состава пресспорошка, формы гранул и давления предварительного уплотнения — в табл. 8-5 и 8-6.

Таблица 8-5

Зависимость насыпного веса, коэффициентов уплотнения и упаковки от формы, размера гранул и предварительного уплотнения

Номера партий пресс-порошка	Предварительное уплотнение	Размер гранул, мм	Форма гранул	Насыпной вес, г/см ³	Коэффициент уплотнения (удельное давление 750 кг/см ²)	Коэффициент упаковки
1	Нет	0—1,2	Неизометричная	0,88	3,1	0,29
2		0—0,9	»	0,76	3,4	0,25
3	Бегунное при смешении на бегунах под действием веса катков То же » » » »	0—1,2	»	0,92	2,9	0,305
4		0—0,9	»	0,86	3,1	0,298
5		0,15—1,2	»	1,01	2,62	0,336
6		0,15—0,9	»	0,93	2,76	0,10
7		0,15—1,2	Округленная	1,13	2,4	0,376
8		0,15—0,9		1,09	2,46	0,366
9		0,15—0,6		1,00	2,73	0,330
10	Двойное—бегунное и прессовое при удельном давлении 300 кг/см ² То же » »	0—1,2	Неизометричная	1,14	2,38	0,38
11		0—0,9	»	1,11	2,44	0,37
12		0,15—1,2	»	1,19	2,22	0,40
13		0,15—0,9	»	1,13	2,4	0,376
14		0,15—1,2	Округленная	1,28	2,1	0,43
15		0,15—0,9		1,19	2,3	0,46

Таблица 8-6

Зависимость коэффициента уплотнения и насыпного веса пресспорошка стеатита с 12% парафина от давления предварительного уплотнения

Удельное давление предварительного уплотнения, кг/см ²	Насыпной вес, г/см ³	Коэффициент уплотнения при удельном давлении 600 кг/см ²	Коэффициент уплотнения при удельном давлении 900 кг/см ²
—	0,83	2,52	2,77
100	0,87	2,41	2,65
200	0,93	2,36	2,46
400	0,94	2,32	2,40
600	0,95	2,26	2,30

Насыпной вес и связанный с ним коэффициент упаковки возрастают с увеличением предварительного уплотнения массы и размера гранул, с уменьшением содержания пыли, а также с улучшением изомерности формы гранул. Соответственно происходит уменьшение коэффициента уплотнения при прессовании. Стабильность коэффициентов уплотнения пресспорошка необходима для достижения постоянства коэффициента засыпки в дифференциальных прессформах и для осуществления объемной дозировки при прессовании.

Усадка

Усадочные характеристики являются важными параметрами структуры полуфабриката, необходимыми для расчета прессформ. Основную усадку прессованные детали претерпевают при обжиге в результате прохождения процессов перекристаллизации и уплотнения структуры при спекании (о г н е в а я у с а д к а). У заготовок из пресспорошков с большим количеством гидроорганических пластификаторов имеется также незначительная в о з д у ш н а я у с а д к а вследствие удаления свободной воды из структуры полуфабриката.

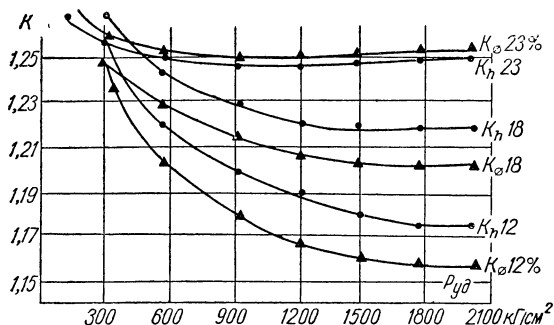


Рис. 8-9. Зависимость коэффициентов огневой усадки по высоте (K_h) и диаметру (K_ϕ) цилиндрических стеатитовых деталей от содержания в пресспорошке парафина (цифры у кривых) и удельного давления прессования.

Для расчета прессформ наиболее удобно пользоваться коэффициентами усадки, определяемыми как отношение размера до обжига l_0, h_0, ϕ_0 к соответствующему размеру после обжига l_1, h_1, ϕ_1 :

$$K_\phi = \frac{\phi_0}{\phi_1}; \quad K_h = \frac{h_0}{h_1}.$$

При этом для прессованных деталей первоначальный размер, служащий для определения коэффициентов усадки, определяется размером прессформы, в которой прессуются образцы.

Иногда вместо коэффициентов усадки определяется усадка в процентах — линейная и объемная.

Л и н е й н а я у с а д к а рассчитывается по формуле

$$y_l = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100 [\%],$$

а о б ъ е м н а я (для заготовок прямоугольной формы)

$$y_v = \frac{(l'_0 - l'_1)(l''_0 - l''_1)(l'''_0 - l'''_1)}{l'_0 l''_0 l'''_0} \cdot 100 [\%].$$

Усадка заготовок в разных направлениях различна. Величина усадочных характеристик зависит от свойств как массы и пресс-порошка, так и от параметров режима прессования.

Наиболее отчетливо заметна зависимость коэффициентов усадки от давления прессования (рис. 8-9), содержания пластификатора (рис. 8-10) и пластичности пресспорошка.

С увеличением давления прессования коэффициенты усадки уменьшаются. При малопластичных пресспорошках уменьшение коэффициентов усадки больше, чем при высокопластичных, для

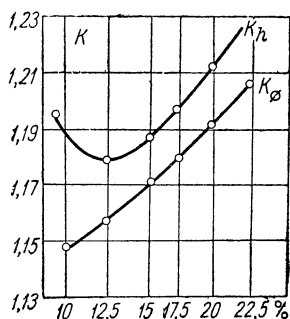


Рис. 8-10. Зависимость коэффициента усадки стеатитовых заготовок, отпрессованных при постоянном давлении, от содержания в пресспорошке парафиновых пластификаторов.

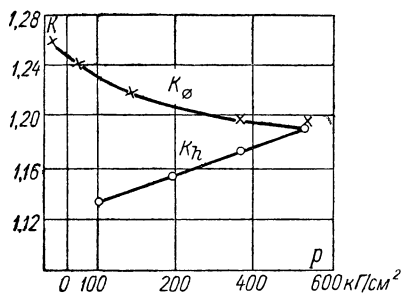


Рис. 8-11. Зависимость коэффициентов усадки по диаметру (K_ϕ) и высоте (K_h) заготовок из стеатита с 22% парафина, отпрессованных при постоянном удельном давлении 900 кг/см^2 , от давления предварительного уплотнения.

которых уже при сравнительно незначительном давлении достигается равномерное уплотнение. Показателем равномерности уплотнения заготовок из высокопластичных порошков является близость (а иногда и равенство) коэффициентов усадки по высоте и диаметру и отсутствие их изменения при дальнейшем возрастании давления.

Увеличение усадки при повышении содержания пластификатора вызвано уменьшением коэффициента упаковки вследствие увеличения объема, занимаемого пластификатором.

Коэффициент усадки зависит также от давления предварительного уплотнения гранул полуфабриката (рис. 8-11) и гранулометрического состава пресспорошка.

8-4. РЕЖИМ ПРЕССОВАНИЯ

Режим прессования неразрывно связан с размером прессуемых заготовок, конструкцией прессовочного инструмента и технологическими свойствами пресспорошков. Он должен обеспечить условия для равномерной пропрессовки и выхода из прессформы воздуха, заключенного в пресспорошке.

Режим прессования характеризуется следующими факторами;

- 1) величиной давления прессования (общего и удельного);
- 2) направлением действия давления;
- 3) порядком приложения давления;
- 4) скоростью нарастания давления;
- 5) временем выдержки под давлением;
- 6) температурой прессования;
- 7) специфическими условиями удаления воздуха, зависящими от конструкции прессформы.

Общее давление прессования обуславливается размерами и формой прессуемых заготовок, а также удельным давлением прессования.

Величина общего давления определяется по формуле

$$P = Sp_{\text{уд}},$$

где S — площадь проекции заготовки на плоскость, перпендикулярную направлению приложения давления;

$p_{\text{уд}}$ — удельное давление прессования.

Величина удельного давления прессования, в свою очередь, зависит от высоты и формы прессуемой заготовки, пластичности пресспорошка и требований к плотности и коэффициенту упаковки заготовки. В производстве удельное давление прессования варьирует с целью корректировки величины усадки отдельных партий керамического материала. Удельное давление, необходимое для пропрессовки, возрастает с увеличением высоты и степени сложности заготовки, поскольку значительная часть давления затрачивается на преодоление сил трения между движущимися частицами, а также между частицами и стенками прессформы.

Согласно П. П. Баландину, «потери давления» при прессовании плоских заготовок пропорциональны характеристике трения, которая зависит от пластичности пресспорошка, качества обработки поверхности прессформ и высоты заготовки.

Потери давления обратно пропорциональны гидравлическому радиусу прессформы.

Согласно А. С. Бережному, пористость заготовки

$$П = a - b \lg p,$$

где p — удельное давление прессования;

a — коэффициент, характеризующий степень заполнения без внешнего давления;

b — характеристика внешнего давления, которая зависит от формы и размера заготовки и пластичности пресспорошка.

Возможность повышения удельного давления ограничивается склонностью пластичных пресспорошков к расслоению. Практически удельное давление прессования в зависимости от конфигурации

заготовок и пластичности пресспорошка выбирается в следующих пределах:

При сухом прессовании установочных изделий из пресспорошков с парафиновыми пластификаторами	450—750	кг/см ²
То же, из пресспорошков с гидроорганическими пластификаторами	400—600	»
При пластическом прессовании установочных изделий с выступами и углублениями до половины высоты	600—1000	»
При термопластическом прессовании установочных изделий с выступами и углублениями до 0,8 высоты	700—1200	»
При прессовании тонких заготовок (0,6—2 мм) на ударных прессах и кулачковых прессах-автоматах из пресспорошков с парафиновыми пластификаторами	1200—2500	»
То же, из пресспорошков с гидроорганическими пластификаторами	700—1000	»
При прессовании крупногабаритных заготовок из пресспорошков безглинистых материалов с гидроорганическими пластификаторами . . .	700—1000	»
То же, из глинистых материалов с водой	400—600	»
При штамповании из масс с большим количеством гидроорганических пластификаторов	50—150	»

Процесс прессования может производиться при одностороннем приложении давления, при одновременном двустороннем приложении давления, при последовательном двустороннем приложении давления, поочередном с одной и другой стороны заготовки, при

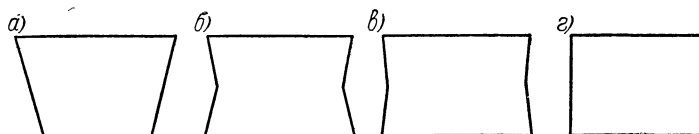


Рис. 8-12. Эпюры распределения давления прессования при различных способах приложения давления: а — одностороннее верхнее давление; б — двухстороннее давление одновременно сверху и снизу; в — двухстороннее прессование с последовательной подачей давления сверху и снизу; г — всестороннее давление при изостатическом прессовании.

всестороннем приложении давления (изостатическое прессование в эластичных формах).

При приложении давления с одной стороны плохо пропрессовывается наиболее удаленная от места приложения давления часть заготовки вследствие некоторой потери приложенного давления на трение.

На рис. 8-12 приведены эпюры распределения давления прессования при одностороннем прессовании (а), одновременном двустороннем прессовании (б), последовательном двустороннем прессовании (в) и всестороннем давлении (г).

При одновременном приложении давления с двух сторон заготовки двумя движущимися пуансонами обе стороны ее пропрессовываются одинаково. Однако плотность заготовки в средней части прессформы значительно меньше, так как при прессовании воздух выжимается в среднюю часть заготовки и запрессовывается в ней.

Гораздо лучше и равномернее происходит уплотнение заготовки при последовательном приложении давления, с верхней и нижней стороны. При первом одностороннем прессовании происходит выжимание воздуха в сторону, противоположную месту приложения давления. Эта плохо уплотненная сторона заготовки допрессовывается при втором прессовании, когда давление подается со стороны, противоположной первому направлению движения. В результате получаются однородные хорошо уплотненные заготовки с минимальным содержанием воздуха. Такое прессование необходимо для оформления заготовок высоковольтных конденсаторов, где недопустима пористость и требуется хорошая пропрессовка.

На рис. 8-13 показано распределение коэффициентов упаковки заготовок из титаната кальция с гидроорганическим пластификатором по высоте заготовок при различных способах приложения давления и даны соответствующие им коэффициенты неравномерности отпрессованных заготовок.

Коэффициент неравномерности

$$R_{уп} = \frac{K_{уп, макс}}{K_{уп, мин}}$$

есть отношение наибольшего коэффициента упаковки (в наиболее уплотненной части заготовки) к наименьшему.

Еще лучшие условия пропрессовки заготовок создаются при приложении всестороннего давления (изостатическом прессовании в эластичных прессформах).

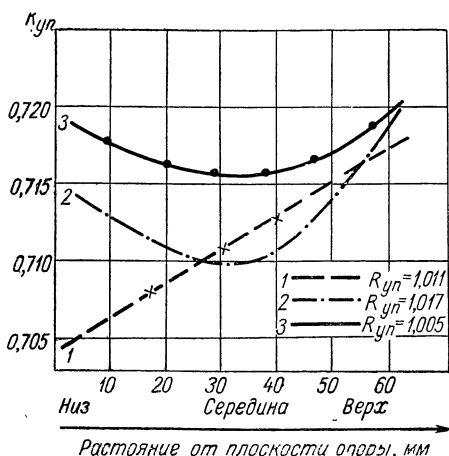


Рис. 8-13. Зависимость распределения коэффициентов упаковки твердой фазы по высоте отпрессованной заготовки при одностороннем прессовании (1), одновременном двухстороннем прессовании (2) и последовательном двухстороннем прессовании (3).

8-5. КОНСТРУКЦИЯ И ВЫПОЛНЕНИЕ ПРЕССОВОЧНОГО ИНСТРУМЕНТА

Конструкция и качество прессформ имеют чрезвычайно большое значение для изготовления высококачественных деталей с плотным черепком, правильной геометрической формой и высокой точностью размеров. Конструкция должна быть проста и надежна в работе, обеспечивать условия для равномерного уплотнения заготовки и выхода заключенного в пресспорошке воздуха.

Выбор конструкции прессовочного инструмента производится в зависимости от размера и конфигурации прессуемых деталей, объема производства и пластичности пресспорошка.

Простые прессформы могут применяться при прессовании из малопластичных пресспорошков заготовок установочных деталей, имеющих выступы или углубления в направлении приложения давления размером от $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ общей толщины заготовок, а также плоских заготовок низковольтных и высоковольтных конденсаторов.

Прессование заготовок высоковольтных конденсаторов и деталей с относительно большой величиной выступов и углублений допустимо только при условии стабильности коэффициентов засыпки над всеми частями заготовки, что достигается использованием прессформ с дифференциальной засыпкой с помощью подвижных пуансонов.

При прессовании пластичных пресспорошков с коэффициентом пластичности $A = 1; 5$ и выше простые прессформы могут быть применены даже для заготовок с углублениями и выступами до 0,6—0,8 от общей толщины. Для более сложных по конфигурации заготовок должны применяться прессформы с дифференциальной засыпкой.

Штамповочные порошки имеют очень большую пластичность и обеспечивают равномерное уплотнение заготовок любой конфигурации, поэтому штамповочные формы всегда простые. Прессформы для простого и пластического прессования — как простые, так и сложные с подвижными пуансонами — имеют закрытую рабочую камеру. Штамповочные формы имеют открытую камеру, из которой при прессовании удаляется избыточная масса.

Конструкции прессформ подразделяются на следующие типы:

- по характеру эксплуатации — на стационарные и съемные;
- по способу прессования — на прессформы для сухого прессования, прессформы для пластического прессования и прессформы для штампования;

- по характеру засыпки — на прессформы с простой засыпкой и дозировкой, с дифференциальной засыпкой и дозировкой и с простой засыпкой без дозировки;

- по способу приложения давления — на прессформы с односторонним давлением, с одновременным двусторонним приложением давления и с последовательным двусторонним приложением давления;

по характеру движения элементов прессформы — на прессформы с подвижной матрицей, с неподвижной матрицей и одним подвижным пуансоном, с неподвижной матрицей и двумя подвижными пуансонами, с подвижной матрицей и подвижными пуансонами;

по количеству одновременно прессуемых заготовок — на одногнездные и многогнездные.

Существуют также экспериментальные образцы прессформ с вибрационной укладкой пресспорошка, с вакуумированием пресспорошка в рабочей камере.

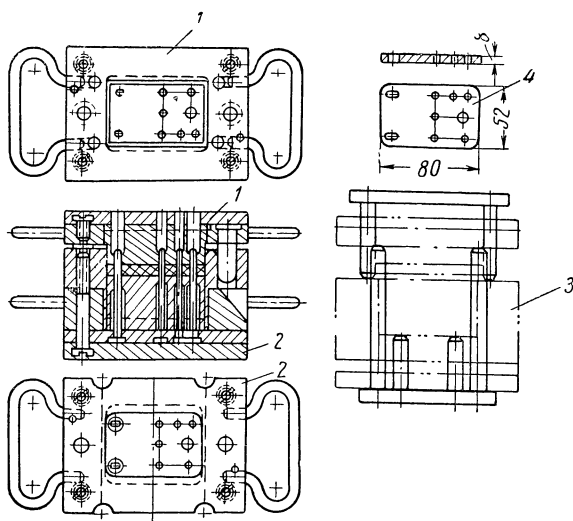


Рис. 8-14. Съемная прессформа.

1 — верхняя часть; 2 — нижняя часть; 3 — разъемное приспособление; 4 — деталь.

Съемные прессформы (рис. 8-14) применяются главным образом в мелкосерийном производстве. В этих прессформах на прессе производится только прессование, а загрузка, сборка и распрессовка выполняются вне прессы при помощи специальных приспособлений. Проведение этих операций занимает длительное время, вследствие чего производительность труда при использовании съемных прессформ весьма ограничена (от 100 до 500 деталей в смену).

Стационарные прессформы применяются обычно при крупносерийном и массовом производстве. В таких прессформах верхняя и нижняя части жестко соединяются с прессом. При применении стационарных прессформ весь цикл прессования производится непосредственно на прессе. Прессформа открывается подъемом верхнего пуансона или опусканием матрицы. Прессование осуществляется опусканием верхнего пуансона, закрепленного на верхнем плунжере, или поднятием нижнего плунжера вместе с матрицей.

По окончании прессования прессформа раскрывается и деталь выпрессовывается при помощи рычага или ретурного цилиндра.

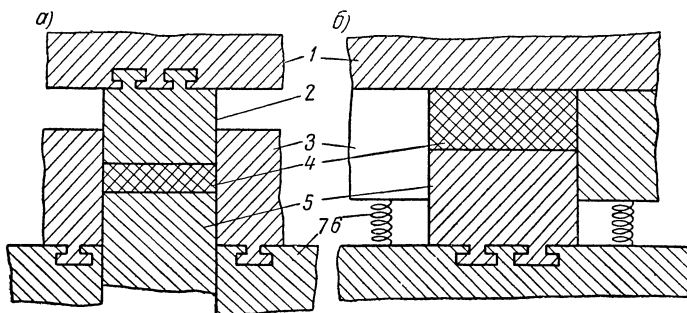


Рис. 8-15. Принципиальная схема прессформ одностороннего прессования без дифференциальной засыпки: а — с неподвижной матрицей; б — с подвижной (плавающей) матрицей.

1 — верхняя плита; 2 — верхний пуансон; 3 — матрица; 4 — прессуемая заготовка; 5 — нижний пуансон; 6 — пружина; 7 — нижняя плита.

Применение стационарных прессформ повышает производительность труда.

В случае пластического прессования и штампования заготовки оформляются главным образом в сравнительно простых по конструкции прессформах без подвижных пуансонов при одностороннем давлении. Такие же прессформы применяются при сухом прессовании плоских заготовок или заготовок с незначительными выступами и углублениями. Прессование в них совершается при перемещении верхнего пуансона в неподвижной матрице с неподвижным нижним пуансоном (рис. 8-15, а) или при передвижении подвижной матрицы под действием наложенной на нее верхней плиты при неподвижном нижнем пуансоне (рис. 8-15, б).

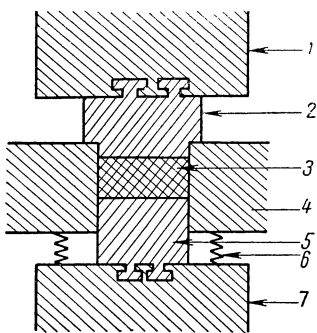


Рис. 8-16. Принципиальная схема прессформы для одновременного двухстороннего прессования.

1 — верхняя плита; 2 — верхний пуансон; 3 — прессуемая заготовка; 4 — подвижная (плавающая) матрица; 5 — нижний пуансон; 6 — пружина; 7 — нижняя плита.

Прессформы с двусторонним давлением, которые используются для прессования высоких деталей (рис. 8-16), несколько сложнее по устройству. Процесс прессования в них осуществляется перемещением одного из пуансонов и матрицы, в то время

как другой пуансон остается неподвижным. Применение таких прессформ целесообразно при прессовании установочных деталей, в которых запрессовка в центре изделий некоторого количества воздуха и меньшее уплотнение массы не имеют существенного значения.

При изготовлении деталей из малопластичных пресспорошков важную роль играет обеспечение конструкции прессформы стабильности коэффициентов засыпки и их соответствия коэффициенту уплотнения пресспорошка. Величина коэффициента засыпки при конструировании прессформ принимается согласно коэффициенту

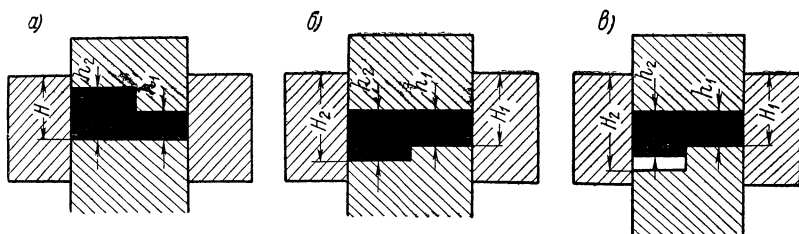


Рис. 8-17. Схема прессформ с простой (недифференциальной) (а и б) и дифференциальной (в) засыпкой: а — при рельефном верхнем пуансоне; б — при рельефном нижнем пуансоне.

уплотнения пресспорошка при соответствующем давлении. Для большинства практически применяемых пресспорошков величина коэффициента уплотнения находится в пределах от двух до трех.

В случае применения прессформ с простой засыпкой, схемы которых изображены на рис. 8-17, коэффициент засыпки K_z над участком, где высота заготовки меньше, должен значительно превышать коэффициент K_z над участком с большей высотой. Это соотношение наиболее неблагоприятно при плоской поверхности нижнего пуансона и создании рельефа верхним пуансоном (рис. 8-17, а). При рельефном нижнем пуансоне (рис. 8-17, б) разница коэффициентов засыпки несколько меньше, хотя

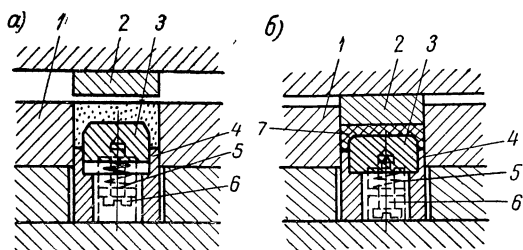


Рис. 8-18. Принципиальная схема прессформы одностороннего давления с дифференциальной засыпкой: а — в момент засыпки; б — в момент прессования.

1 — матрица; 2 — верхний пуансон; 3 — подвижный пуансон; 4 — неподвижный нижний пуансон; 5 — пружина; 6 — регулировочный винт; 7 — прессуемая деталь.

все еще велика, вследствие чего в данном случае требуется применение пластичных пресспорошков. Равенство коэффициентов засыпки обеспечивает прессформа с подвижным нижним пуансоном, изображенная на рис. 8-17, в.

Прессформа с дифференциальной засыпкой (рис. 8-18) применяется при прессовании рельефных заготовок, когда не могут использоваться пресспорошки с высокой пластичностью. Она также применяется при пластическом прессовании

заготовок с выступами и углублениями свыше 0,6—0,8 общей высоты заготовки.

Из рис. 8-19 видно, что для обеспечения в средней части заготовки боочного конденсатора такого же коэффициента засыпки, как и на его бортах, подвижная часть, оформляющая среднюю часть заготовки, в момент засыпки высоко поднята при помощи пружин. Она опускается во время прессования под действием прессующего давления, сжимающего пружину. Матрица при этом остается неподвижной. При применении накладного пуансона — типа изображен-

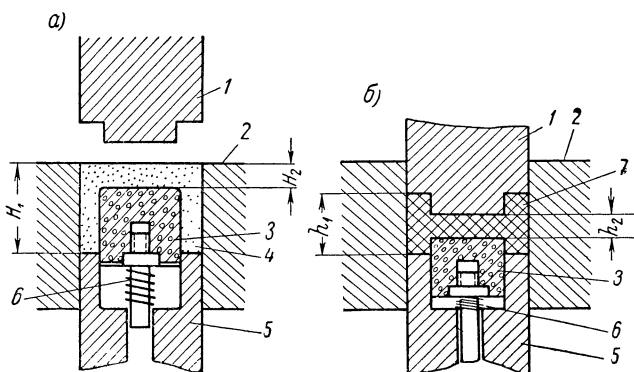


Рис. 8-19. Схема прессформы с дифференциальной засыпкой для прессования заготовок боочных конденсаторов: а — в момент засыпки; б — в момент прессования.

1 — верхний пуансон; 2 — матрица; 3 — нижний подвижный пуансон; 4 — засыпанный порошок; 5 — нижний неподвижный пуансон; 6 — пружина; 7 — отпрессованная заготовка.

ного на рис. 8-15, б — может происходить опускание матрицы. Матрица выполняется подвижной также и в прессформе двустороннего давления с дифференциальной засыпкой, изображенной на рис. 8-20.

Существенное значение имеют материал прессформы и качество обработки основных деталей, соприкасающихся с керамическим материалом. Вследствие большой абразивности керамических материалов части прессформ, соприкасающиеся с пресспорошком, изготавливаются из инструментальных углеродистых или легированных сталей и подвергаются закалке. Рабочие поверхности после закалки следует хромировать и полировать, что увеличивает срок службы и уменьшает прилипание при прессовании. При массовом изготовлении изделий из абразивных масс на основе высокожженного глинозема рекомендуется термодиффузионное хромирование, или карбидизация, либо изготовление форм из твердых сплавов. Сопрягаемые части должны шлифоваться и иметь свободную посадку.

Шпильки, оформляющие отверстие, должны устанавливаться строго вертикально и иметь небольшой конус ($3\text{--}5^\circ$) для облегчения выхода прессуемых деталей из отверстий.

Оптимальные условия однородной и равномерной пропрессовки достигаются в этом случае также обезвоздушиванием пресспорошка непосредственно в форме перед прессованием.

Гидростатическим прессованием вакуумированного пресспорошка можно получить очень плотные однородные заготовки. Наиболее однородное уплотнение достигается при гидростатическом прессовании заготовок изометрической формы, пропрессовываемых оди-

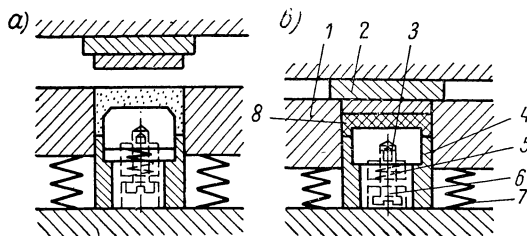


Рис. 8-20. Принципиальная схема прессформы одновременного двухстороннего прессования с дифференциальной засыпкой: а — в момент засыпки; б — в момент прессования.

1 — матрица; 2 — верхний пуансон; 3 — подвижный пуансон; 4 — нижний неподвижный пуансон; 5 — пружина; 6 — регулировочный винт; 7 — пружина; 8 — прессуемая деталь.

наково со всех сторон. При неизометрической форме равномерность пропрессовки нарушается как вследствие различной потери давления на трение с различных сторон заготовки, так и вследствие непостоянства коэффициентов засыпки над отдельными частями заготовки.

Скорость нарастания давления весьма существенна при прессовании крупногабаритных заготовок и при пластическом прессовании заготовок сложной конфигурации.

В первом случае постепенное увеличение давления необходимо для обеспечения удаления воздуха из большого объема засыпанного в прессформу пресспорошка через узкие и еще более сужаемые при прессовании зазоры между гранулами пресспорошка.

Во втором случае постепенное увеличение давления и выдержка при максимальном давлении необходимы также для прохождения процесса перераспределения массы внутри прессформы, идущего вследствие чрезвычайно большой вязкости массы с малой скоростью. Для облегчения удаления воздуха прессование крупных заготовок обычно производится со ступенчатой подачей давления. Предварительно дается давление около 50 кг/см^2 . При этом находящийся в пресспорошке воздух частично удаляется в зазоры между пуансо-

нами и матрицей, а частично сжимается внутри заготовки. Затем прессформа открывается, и сжатый воздух, находящийся под давлением, значительно большим атмосферного, удаляется через еще сохранившиеся в заготовке каналы между сближенными и

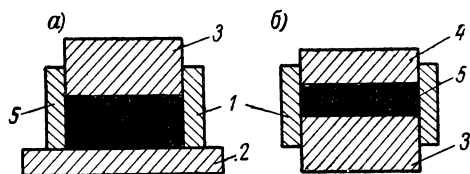


Рис. 8-21. Схема съемной прессформы с подкладной пластиной для прессования заготовок высоковольтных конденсаторов: а — первое прессование; б — второе прессование.

1 — матрица; 2 — подкладная пластина; 3 — прессовочный пуансон; 4 — допрессовочный пуансон; 5 — заготовка.

частично деформированными гранулами пресспорошка.

Наибольшую трудность представляет прессование крупногабаритных изделий с большой плотностью и однородностью черепка, например заготовок высоковольтных конденсаторов. Для прессования таких изделий необходимо осуществление специальных приемов, обеспечивающих пол-

ное удаление воздуха и равномерную пропрессовку заготовок. Наилучшие условия для этого достигаются при применении «открытых» прессформ с последовательной подачей давления.

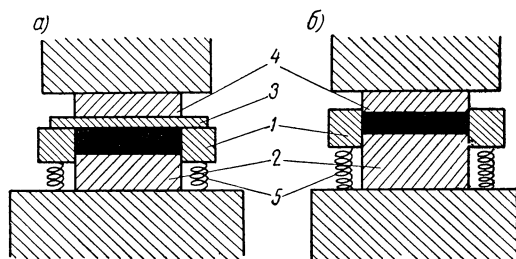


Рис. 8-22. Схема стационарной прессформы для последовательного двухстороннего прессования крупногабаритных заготовок: а — первое прессование, подача давления снизу; б — второе прессование, подача давления сверху.

1 — плавающая матрица; 2 — подвижный нижний пуансон; 3 — накладной пуансон (накладная пластина); 4 — допрессовочный верхний пуансон; 5 — пружины.

При незначительном количестве прессуемых изделий могут использоваться съемные прессформы с подкладной пластиной (рис. 8-21).

При массовом производстве должны применяться стационарные прессформы для последовательного прессования заготовок с двух сторон с подвижной «плавающей» матрицей 1, подвижным нижним пуансоном 2, накладным 3 (пластиной) и допрессовочным 4 верхним пуансонами (рис. 8-22). Процесс прессования в прессформах осуществляется следующим образом.

При съемных прессформах пресспорошок засыпается в матрицу, стоящую на накладной пластине, и разравнивается, затем вставляется прессующий пуансон и производится одностороннее прессование. При этом воздух выжимается в сторону, противоположную стороне приложения давления, и выходит в зазоры между матрицей и подкладной пластиной. Во время первого прессования заготовка со стороны подкладной пластины уплотняется несколько меньше, чем со стороны прессующего пуансона, вследствие потери части прессующего давления на трение (рис. 8-21, *а*). Матрица с заготовкой и прессующим пуансоном снимается с подкладной пластины и переворачивается; на недостаточно уплотненную часть заготовки помещается допрессовочный пуансон, который допрессовывает ее при том же удельном давлении, что и при первом прессовании (рис. 8-21, *б*), после чего прессформа распрессовывается.

В случае стационарных прессформ с плавающей матрицей цикл прессования происходит значительно быстрее и легче. В матрицу, поднятую и удерживаемую пружинами, засыпается пресспорошок. После разравнивания порошка на матрицу помещается пластина, к которой прикладывается давление верхним пуансоном. Под действием давления со стороны накладной пластины матрица опускается, сжимая пружины. При этом прессующий пуансон входит снизу в матрицу, прессуя заготовку и выжимая воздух через зазор между матрицей и накладной пластиной (рис. 8-22, *а*). Затем пластина снимается и производится допрессовка верхней стороны заготовки верхним пуансоном, входящим в матрицу (рис. 8-22, *б*). После этого давление снимается и заготовка выпрессовывается из формы рычагом или специальным плунжером. Такой способ прессования дает значительно более плотную и однородно пропрессованную заготовку, чем при прессовании с двусторонним приложением давления.

8-6. ПРЕССОВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Прессование радиокерамических деталей производят на гидравлических, пневматических, механических (эксцентриковых) и ручных прессах. Широко распространенные ранее ручные винтовые и коленчато-рычажные прессы ныне повсеместно вытесняются более совершенными механическими прессами с гидравлическим или пневматическим приводом. Эксцентриковые и кулачковые прессы применяются преимущественно в виде прессов-автоматов.

Гидравлические прессы изготавливаются как с нижним, так и с верхним давлением. Прессы с верхним давлением часто имеют с нижней стороны дополнительный цилиндр, предназначенный для выпрессовывания из стационарно закрепленных прессформ оформленных заготовок. В прессах с нижним давлением (а также в прессах верхнего давления без дополнительных цилиндров) для выпрессовывания оформленных заготовок из стационарных прессформ служат рычажные выталкиватели, соединенные с нижними пуансонами прессформ.

Гидравлические прессы могут работать как от индивидуального привода, так и от гидравлической сети. На предприятиях с большим количеством гидропрессов питание их целесообразно производить от сети с гидравлическим аккумулятором и постоянно работающим насосом высокой производительности. Управление каждым прессом осуществляется при помощи д и с т р и б у т о р о в — устройств, служащих для переключения и регулировки питания прессов гидравлической жидкостью.

Питание прессов от гидравлической сети значительно повышает их производительность, так как при этом сокращается время заполнения цилиндров жидкостью и удаления ее по окончании прессования.

При прессовании на гидравлических прессах рабочее давление может контролироваться и регулироваться с необходимой точностью изменением давления жидкости на плунжер в цилиндре пресса. Могут также регулироваться скорость подачи давления и время выдержки под давлением. Поэтому гидравлические прессы применяются для оформления крупногабаритных заготовок, особенно, когда требуется, чтобы они получались плотными, без дефектов структуры, пор, расслоений, трещин и внутренних напряжений.

Возможность точной регулировки давления прессования позволяет корректировать колебания усадки отдельных партий массы и изготавливать детали с высокой точностью размеров.

Пневматические прессы выпускаются двух типов: с непосредственным давлением плунжера пресса на прессформу, как в гидравлических прессах, и с передачей давления от плунжера на прессформу при помощи системы рычагов. Пневматические прессы всегда работают от воздушной сети. Так как давление воздуха в сети обычно не превышает 6—8 атм, прессы с непосредственным давлением маломощны и поэтому не могут применяться для прессования керамических радиодеталей, а используются только для разъема прессформ.

Пневматические прессы с коленчато-рычажной передачей давления очень удобны для прессования заготовок радиодеталей. Они обладают мощностью 5—10 Т, быстроходны (до 600 рабочих ходов в час) и легки в управлении. Недостатком их является трудность регулировки давления и зависимость действующего давления от высоты заготовки, а следовательно, от колебания дозы засыпаемого пресспорошка.

Эксцентриковые и фрикционные прессы довольно редко используются для прессования керамических радиодеталей, хотя они широко применяются для прессования огнеупоров и строительных материалов.

Процесс прессования может быть сравнительно просто автоматизирован. Большинство конструкций прессов-автоматов имеет механический привод. К ним относятся автоматические фрикционные прессы с электромагнитным и механическим управлением, эксцентри-

ковые (кулачковые) прессы-автоматы и карусельные (ротационные) прессы.

В настоящее время для прессования керамических радиодеталей наиболее широко применяются кулачковые прессы-автоматы (рис. 8-23).

Кулачковые прессы относятся к группе эксцентриковых прессов. Эксцентриками в них служат кулачки, форма которых определяет характер движения всех рабочих элементов пресса. Основными частями пресса являются: станина 2 с подштамповой плитой 7, стоящая на подставке 1; рабочий вал 15 с четырьмя профилированными кулачками; быстроходный вал 11 с маховиком и регулирующим эксцентриковым валком; ползун 12 с двумя направляющими и пуансонодержателем 9 верхнего пуансона; гидравлическая подушка 21; механизм выталкивания с коромыслом 4; механизм засыпки (на схеме не показан); электродвигатель 22 с приводом.

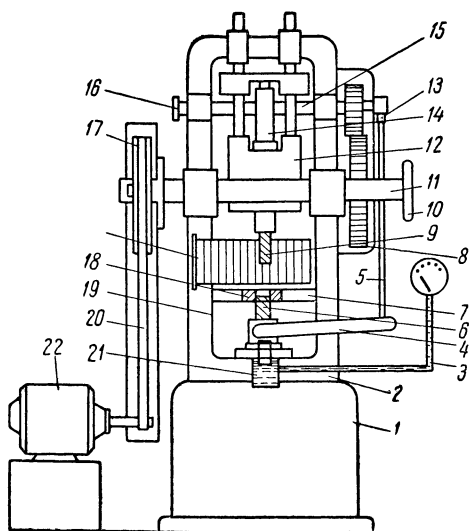


Рис. 8-23. Принципиальная схема кулачкового пресса-автомата.

Электродвигатель связан клиноременной передачей 20 с быстроходным валом 11, соединенным шестеренчатой передачей 8 с рабочим валом 15, кулачки которого управляют работой всех элементов пресса. Главный кулачок 14 через ползун 12, на котором находится верхний пуансонодержатель с пуансоном, передает давление на пресспорошок (т. е. осуществляет непосредственно прессование); кулачок 13 управляет через тягу 5 и коромысло 4 движением нижнего пуансонодержателя с закрепленным в нем пуансоном. Кулачок 16 в случае необходимости может через дополнительный механизм создавать в прессформе дифференциальную засыпку.

На нижней поперечине прессформы установлена подштамповая плита 7, на которой крепится матрица 18 прессформы.

В отверстии нижней части станины находится гидравлическая подушка 21, служащая для восприятия давления и контроля по

манометру давления прессования. Величина давления регулируется с помощью штурвала 10, вмонтированного в ползун эксцентричным роликом.

В поршень подушки вставлен нижний пуансонодержатель, соединенный коромыслом с механизмом выталкивания.

На рис. 8-24 приведена схема процесса прессования на кулачковом прессе-автомате. Сперва (рис. 8-24, а) нижний пуансон опускается, а верхний поднимается, бункер движется вперед, пресспорошок заполняет дозировочную камеру, образованную матрицей и нижним пуансоном. При обратном движении бункера закрепленный на нем нож снимает излишек засыпанного пресспорошка, после чего нижний пуансон и пресспорошок еще немного опускаются

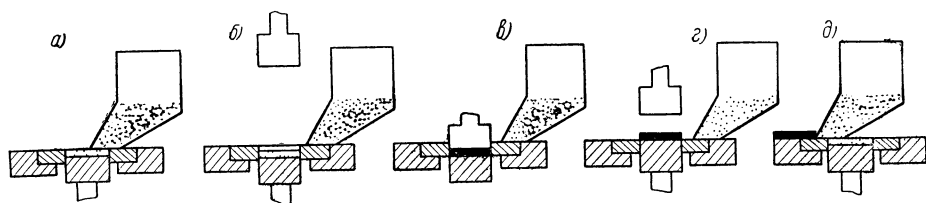


Рис. 8-24. Схема процесса прессования на кулачковом прессе-автомате: а — засыпка пресспорошка в прессформу и снятие избытка массы бункером; б — опускание нижнего пуансона с засыпанным пресспорошком; в — прессование; г — выталкивание заготовки из формы нижним пуансоном; д — сталкивание заготовки бункером и засыпка формы пресспорошком из бункера.

(рис. 8-24, б), чтобы предотвратить частичное смещение и удаление верхнего слоя засыпанного пресспорошка, могущее происходить при быстром опускании верхнего пуансона. Вслед за этим верхний пуансон опускается и, входя в матрицу, производит основную операцию — прессование (рис. 8-24, в).

Так как даже в оптимальном по гранулометрическому составу пресспорошке содержится еще очень много воздуха, то во избежание его запрессовки и расслоения прессуемых заготовок необходим специальный режим подачи давления. Давление должно повышаться постепенно, а затем, после частичного сжатия пресспорошка, сниматься, чтобы сжатый воздух мог выйти из прессуемой заготовки, после чего давление вновь надо постепенно увеличивать вплоть до максимального, поддерживаемого в течение некоторого времени.

Такой режим подачи давления достигается приданием кулачку, связанному с верхним пуансоном, конфигурации, обеспечивающей плавное опускание, затем частичное поднятие и вновь плавное опускание до максимального значения.

По окончании прессования верхний пуансон поднимается, одновременно поднимается нижний пуансон, выталкивая из матрицы опрессованную заготовку (рис. 8-24, г). Готовая заготовка сталкивается с прессформы бункером,двигающимся в следующем цикле прессования вперед, засыпая дозировочную камеру (рис. 8-24, д).

Все отдельные этапы прессования совершаются в течение очень непродолжительного промежутка времени — секунд и долей секунд. Весь процесс прессования занимает около 5 сек. Этого времени вполне достаточно для прессования тонких заготовок толщиной до 5 мм, но оно должно быть увеличено при оформлении более толстых деталей, вследствие чего производительность кулачкового пресса значительно снижается.

Ротационные (карусельные) прессы-автоматы представляют собой вращающийся на центральном валу ротор, на котором расположены 8—12 одинаковых прессформ. Ротор состоит из трех поясов, в верхнем и нижнем имеются отверстия для пуансонодержателей, в среднем крепятся матрицы. При вращении ротора под действием профильных направляющих «кривых», закрепленных на верхней и нижней плитах прессах, верхний и нижний пуансоны совершают возвратно-поступательные движения, необходимые для прохождения процесса прессования. При этом каждая прессформа последовательно проходит по всем участкам профильных направляющих, соответствующих отдельным операциям процесса прессования. На первом участке, где нижний пуансон находится около своего нижнего положения, а верхний — в верхнем, происходит засыпка пресспорошка из бункера в дозировочную камеру в матрице. По выходе из первого положения избыток засыпанного пресспорошка снимается ножом, после чего нижний пуансон опускается в самое нижнее положение и постепенно происходит опускание верхнего пуансона, входящего в матрицу и осуществляющего прессование. На этом этапе дается только частичная подпрессовка, после чего верхний пуансон несколько поднимается для облегчения удаления сжатого в заготовке воздуха и вновь опускается, допрессовывая заготовку. При этом приподнимается и оказывает давление также и нижний пуансон. Благодаря двухстороннему прессованию улучшается равномерность уплотнения. По завершении прессования верхний и нижний пуансоны поднимаются, отпрессованная заготовка нижним пуансоном выталкивается из матрицы и сталкивается с него в лоток ножом перед засыпным бункером.

Все закрепленные на роторе прессформы одна за другой проходят по всем участкам направляющих кривых. Время полного оборота ротора, т. е. время прохождения технологического цикла прессования, доходит до 10 сек, что значительно больше, чем при прессовании заготовок на кулачковом прессе-автомате. Однако за это время прессуется не одна заготовка, а столько, сколько имеется прессформ.

Кarusельный пресс-автомат применяется главным образом для уплотнения пластифицированной на бегунах керамической массы, хотя может быть использован также и для прессования деталей, выпускаемых в очень большом количестве. Поскольку подлежащая уплотнению масса рыхлая и не имеет хорошей сыпучести, бункер ротационного пресса снабжается лопастной мешалкой или вибратором; способствующими засыпке массы в дозировочную камеру.

Таблица 8-7

Характеристики стеатитовых пресспорошков с различными пластификаторами

Тип пластификатора	Состав пластификатора	Количество пластификатора, %	Размер гранул, мм	Сыпучесть	Предел прочности при изгибе, кг/см ²		Коэффициент пластичности А при $p = 500$ кг/см ²
					после прессования	после сушки	
Неводные органические	Парафин 5%, парафин 95% То же	12	0—0,6	Хорошая Плохая »	33	—	4,13
		10	0,15—0,9		14	—	1,21
		12	0,15—4,2		16	—	4,3
Гидроорганические	30% раствор сульфитно-спиртовой барды 10% раствор поливинилового спирта	14	0,15—0,9	Удовлетворительная То же	8,7	75	4,14
		12	0—4,2		9,1	93	4,15
Эмульсионные гидроорганические	Эмульсии поливинилового спирта с трансформаторным маслом: содержание масла 40% содержание масла 20%	12 12	0,15—4,2 0,15—4,2	Плохая Удовлетворительная	5,4 6	30 34	1,27 1,21

8-7. СУХОЕ ПРЕССОВАНИЕ

Основной разновидностью прессования является сухое, или простое прессование малопластичных пресспорошков с неводными органическими или гидроорганическими пластификаторами. Технологические свойства пресспорошков зависят от применяемого пластификатора и от его количества.

В табл. 8-7 приведены характеристики пресспорошков из стеатита с различными пластификаторами.

В Советском Союзе основным водорастворимым связующим веществом для малопластичных пресспорошков служит поливиниловый спирт, вводимый в виде пяти-десятипроцентных водных растворов. Растворы поливинилового спирта являются основными пластификаторами безглинистых керамических материалов, предназначенных для изготовления высоковольтных конденсаторов, крупных пьезоэлементов и ферритовых деталей.

Широкий ассортимент установочных деталей из стеатита, форстерита и ультрафарфора прессуется из пресспорошков с парафиновыми пластификаторами. Они являются основными пластификаторами пресспорошков конденсаторных материалов, предназначенных для изготовления заготовок низковольтных конденсаторов.

Технологические особенности сухого прессования

Малопластичные пресспорошки всегда готовятся с предварительным уплотнением пластифицированной керамической массы на таблетировочных прессах, грануляцией уплотненных таблеток в дробильных устройствах, фракционированием и составлением требуемых по гранулометрическому составу композиций.

Характерной особенностью малопластичных пресспорошков является уменьшение пластичности и ухудшение пропрессовываемости с ростом давления предварительного уплотнения и плотности гранул.

На рис. 8-25 приведена зависимость коэффициентов огневой усадки K_h , коэффициента пластичности пресспорошка A при удельном давлении 600 кГ/см^2 и предела прочности при статическом изгибе $\sigma_{\text{и}}$ заготовок от удельного давления предварительного уплотнения.

Показанное на этом рисунке изменение свойств объясняется тем, что по мере роста плотности гранул пресспорошка затрудняется их деформация при окончательном прессовании и ухудшается упаковка твердых частиц.

Ухудшение упаковки твердой фракции при окончательном прессовании подтверждается также увеличением огневой усадки заготовок, отпрессованных при удельном давлении 600 кГ/см^2 при применении пресспорошка, уплотненного при большем давлении. Ухудшение пластичности пресспорошка при увеличении давления предварительного уплотнения обусловлено более плотной упаковкой

частиц массы в грануле; пластификатор из оболочек на зернах массы частично под действием большого давления переходит в промежутки между зернами. Поэтому между сближенными вершинами частиц возникают конденсационные связи вместо коагуляционных связей через прослойки пластификатора. Отсутствие или недостаточная толщина прослоек пластификатора на выступающих частях микро-рельефа затрудняют движение частиц массы и вызывают потерю части приложенного давления на трение между частицами и, следовательно, недопрессовку заготовок. Оптимальное уплотнение гранул достигается при давлении 100—300 кг/см^2 . Из соображений более полного удаления воздуха из гранул без ухудшения их пластичности целесообразно двухкратное уплотнение массы при удельном давлении 100—200 кг/см^2 .

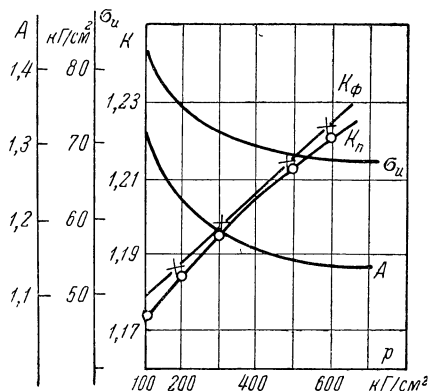


Рис. 8-25. Зависимость коэффициента пластичности пресспорошка ($A-600$), коэффициентов огневой усадки по диаметру (K_ϕ) и высоте (K_n) и предела прочности при статическом изгибе σ_n отпрессованных заготовок от удельного давления предварительного уплотнения массы.

Гранулометрический состав малопластичных пресспорошков должен обеспечивать наибольшую плотность упаковки гранул, минимальное содержание воздуха, благоприятные условия для его удаления и хорошую сыпучесть. Все эти характеристики улучшаются при применении пресспорошков, содержащих наряду с мелкими более крупные гранулы. Но так как из-за малой пластичности пропрессовка крупных гранул затрудняется, то с увеличением размера гранул уменьшается суммарная пластичность пресс-

порошка и, следовательно, пропрессовка заготовок, а их усадка при обжиге возрастает. В особенности это относится к механически прочным гранулам пресспорошков с парафиновыми и глинистыми пластификаторами.

Пресспорошки из установочных керамических масс с парафиновыми пластификаторами, предназначенные для прессования на гидравлических, пневматических и механических прессах, содержат гранулы размером до 0,6—0,9 мм в зависимости от размера и конфигурации изделий (большой размер для крупных). Пресспорошки с глинисто-водными пластификаторами, даже предназначенные для прессования крупных заготовок, содержат гранулы размером до 0,9 мм.

Только пресспорошки из безглинистых керамических материалов с гидроорганическими пластификаторами, структурная прочность гранул которых значительно ниже, чем у пресспорошков с глинисто-

водными и парафиновыми пластификаторами, могут быть более крупнозернистыми с максимальным размером гранул до 1,2—1,5 мм.

Особенности прессования на прессах-автоматах

Применение прессов-автоматов предъявляет особенно высокие, в ряде случаев специфические требования к пресспорошкам.

Все технологические характеристики пресспорошков для автоматического прессования должны быть стабильны во времени. Пресспорошки для прессов-автоматов должны быть пластичнее, чем для сухого прессования. Как правило, их коэффициент пластичности A находится в пределах от 1,3 до 1,5. Такая высокая пластичность необходима для обеспечения одинаковой степени уплотнения всех прессуемых заготовок. На механических прессах-автоматах величина действующего прессующего усилия существенно зависит от высоты получаемых заготовок, так как на этих прессах дозировка пресспорошка объемная. При объемной дозировке количество засыпаемого пресспорошка, а следовательно, высота заготовки и максимальная величина действующего при прессовании усилия могут колебаться в известных пределах. Поэтому для достижения постоянства уплотнения всех прессуемых заготовок надо применять пластичные пресспорошки, которые при сравнительно невысоком удельном давлении прессования нечувствительны к колебаниям давления.

Пресспорошки, предназначенные для использования на прессах-автоматах, должны иметь следующие свойства:

- а) хорошую, стабильную во времени сыпучесть;
- б) не слеживаться и не комковаться при хранении и в работе;
- в) прочные, стойкие к истиранию и деформации гранулы;
- г) постоянные насыпной вес и коэффициент уплотнения;
- д) отсутствие прилипаемости (адгезии) к поверхности прессформ;
- е) минимальное содержание воздуха и хорошую воздухопроницаемость для легкого удаления воздуха из порошка во время прессования.

Сыпучесть пресспорошка необходима для быстрой засыпки дозирочной камеры за очень малое время прохождения засыпного бункера над ней. Комкование и слеживаемость при хранении и работе могут привести к ухудшению сыпучести и увеличению коэффициента уплотнения, а следовательно, к уменьшению размера прессуемой заготовки. К этому же может привести истирание гранул в бункере, где они находятся в постоянном движении относительно друг друга.

Постоянный коэффициент уплотнения необходим для обеспечения стабильности высоты прессуемых заготовок. Поскольку от высоты заготовки в случае применения механических прессов зависит величина действующего усилия, а следовательно, коэффициент упаковки и коэффициенты усадки при обжиге, — постоянство коэффициентов уплотнения необходимо для достижения точности всех

размеров деталей. Отпрессованные заготовки сразу после прессования должны обладать высокой механической прочностью для сохранения их в целом состоянии при выталкивании и сталкивании с прессформы.

Пластификатор пресспорошков для пресса-автомата должен образовывать с керамическим порошком структуру с требуемыми от гранул и отпрессованных заготовок структурно-механическими характеристиками — прочности и пластичности. Для стабильности технологических свойств пресспорошков пластификатор должен быть нелетуч при комнатных температурах в условиях длительного хранения.

Указанным требованиям наиболее полно отвечают твердые неводные органические пластификаторы. Практическое применение в качестве пластификатора пресспорошков для автоматического прессования радиодеталей имеет парафин. Выбор количества вводимого парафинового пластификатора определяется необходимостью достижения высокой пластичности и возможностью легкого удаления пластификатора из оформленных заготовок. При введении очень большого количества парафина удаление его трудно и возможно без нарушения цельности заготовок только при обжиге в порошкообразной засыпке, что экономически невыгодно. Пресспорошки для прессования на прессах-автоматах содержат примерно в 1,2—1,5 раза больше парафина, чем для прессования на гидравлических прессах. Заготовки, отпрессованные из этих пресспорошков, сразу после прессования имеют высокую механическую прочность и при выталкивании и сталкивании не деформируются. Их обжиг проводится без применения порошкообразной засыпки. Вследствие нелетучести парафина содержание пластификатора в пресспорошке при приготавливании, хранения и нахождения в бункере пресса-автомата остается постоянным.

Пресспорошки с парафиновым пластификатором при правильно подобранном гранулометрическом составе имеют хорошую сыпучесть, не слеживаются и не комкуются, что обеспечивает беспрепятственное поступление пресспорошка в засыпную дозировочную камеру прессформы. Для того чтобы при каждом ходе бункера в камеру засыпалось одинаковое количество пресспорошка, последний должен иметь постоянный насыпной вес, а значит, и постоянный гранулометрический состав. Однако прессовочные порошки для прессов-автоматов не могут состоять из смеси гранул, обеспечивающих наиболее плотную и компактную упаковку, поскольку для этой цели необходимо наличие крупных и очень мелких фракций гранул. Большие гранулы плохо пропрессовываются, и заготовки получаются зернистые. Мелкие гранулы благодаря относительно большой поверхности контакта ухудшают сыпучесть и, располагаясь между более крупными гранулами, перекрывают каналы между частицами, служащие для удаления воздуха из массы во время прессования. Поэтому при наличии мелких гранул при быстром прессовании на прессах-автоматах часть воздуха запрессовы-

вается в заготовке и вызывает расслоения и вздутия (воздушные пузыри).

Гранулометрический состав пресспорошков для прессования на прессах-автоматах выбирается в зависимости от размера прессуемых деталей. При прессовании тонких деталей толщиной от 0,5 до 5,0 мм применяются пресспорошки с зерном от 0,15—0,2 до 0,4—0,5 мм; при более толстых заготовках пресспорошки должны состоять из частиц размером от 0,2—0,3 до 0,6—0,9 мм.

Такие пресспорошки получают рассевом на вибросите через соответствующие сетки массы, пластифицированной в обогреваемом бегунковом смесителе, иногда дополнительно уплотненной брикетированием на таблеточных прессах. При расसेве на вибросите мелкие частицы удаляются неполностью, что является благоприятным фактором для получения деталей с плотным черепком.

Полное отсутствие мелких фракций может приводить к уменьшению плотности обожженных заготовок, что особенно заметно при материалах, не имеющих стекловидной фазы. Поэтому необходимо находить компромисс между требованиями, диктуемыми автоматическим прессованием, и требованиями, обуславливаемыми свойствами прессуемых изделий.

Последним требованием, предъявляемым автоматическим прессованием к пресспорошку, является самосмазываемость прессформы, исключающая возможность прилипания отпрессованных заготовок к прессовочному инструменту. При прессовании обычных пресспорошков после нескольких запрессовок происходит прилипание массы к поверхности пуансонов, вследствие чего прессформу приходится периодически протирать или смазывать. Такое прилипание имеет место и при применении пресспорошков с парафиновыми пластификаторами. Организовать автоматическое протирание и смазывание прессформы при автоматическом прессовании очень трудно и практически возможно только при наиболее простой конфигурации прессуемых заготовок. Поэтому в составе пресспорошка для пресса-автомата должно находиться смазывающее вещество, обеспечивающее отсутствие взаимодействия между пластифицированным керамическим материалом и поверхностью прессформы и в то же время не влияющее на качество обожженных изделий. Для пресспорошков с парафиновыми пластификаторами таким веществом является твердый гидрофобный тонкодисперсный порошок ликоподия. При введении в пресспорошок тончайшей пылицы ликоподия последний опудривает поверхность зерен массы, вследствие чего они перестают взаимодействовать с металлической поверхностью прессформ. Количество вводимого ликоподия благодаря исключительно малым размерам его частиц крайне незначительно и составляет в зависимости от удельного веса керамического материала и гранулометрического состава пресспорошка от 0,2 до 0,6% от веса пресспорошка.

В табл. 8-8 приведен состав некоторых пресспорошков для автоматического прессования.

Таблица 8-8

Состав пресспорошков для прессования на прессах-автоматах

Пресспорошок	Количество массы, %	Количество парафина, %	Количество ликоподия, %
Стеатитовый	85,6	14	0,4
Корундовый	87,6—89,6	10—12	0,4
Рутитовый	91,7	8	0,3
На основе CaTiO_3	92,8	7	0,2
На основе BaTiO_3	93,85	6	0,15

Величина давления прессования на прессе-автомате выбирается из соображений получения хорошо пропрессованной заготовки в случае значительного колебания количества засыпанного пресспорошка, определяющего высоту отпрессованных заготовок и величину прессующего усилия. При малом давлении прессования степень уплотнения заготовки резко зависит даже от незначительного колебания давления прессования (см. рис. 8-9). С повышением давления прессования эта зависимость постепенно уменьшается и при удельном давлении прессования свыше 1000 кг/см^2 становится почти незаметной. Поэтому, чтобы устранить возможность влияния изменения количества засыпаемого пресспорошка и величины действующего усилия на уплотнение прессуемых заготовок и коэффициент усадки при обжиге, номинальное удельное давление прессования принимается равным $1200\text{—}2500 \text{ кг/см}^2$.

На прессах-автоматах возможно прессование массовых деталей как простой конфигурации, так и сложных по рельефу. Размер деталей ограничивается мощностью пресса и условиями удаления из заготовки воздуха. При прессовании на прессе-автомате деталей со значительными выступами и углублениями в конструкции прессформы следует предусмотреть устройство, обеспечивающее дифференциальную засыпку, так как при малом времени прессования даже пластичная масса не успевает перетекать внутри прессформы. Дифференциация движения нижних пуансонов должна достигаться работой кулачкового механизма, а не устройством в прессформе пружин, неустойчивых в работе вследствие засорения.

Значительную трудность представляет прессование тонких плоских заготовок. При толщине заготовки меньше 1 мм трудно обеспечить равномерную засыпку пресспорошка в прессформы, так как засыпной бункер при обратном ходе стаскивает часть порошка с передней части и уплотняет ее в задней. Для устранения этого недостатка рекомендуется на нижнем и верхнем пуансонах делать скос величиной $5\text{—}7^\circ$. В прессформе со скошенным пуансоном слой пресспорошка после прохождения засыпного бункера имеет равную толщину. Однако наличия постоянного по толщине слоя пресспорошка еще недостаточно для получения заготовки одинаковой степени уплотнения и равной толщины. Если пресспорошок нахо-

дится в верхней части засыпной камеры на уровне матрицы, то верхний пуансон, быстро смыкаясь с матрицей, может удалить часть порошка с периферии матрицы, вследствие чего возникает недопрессовка краев заготовки. При этом высыпавшийся из формы пресспорошок вызывает ускоренное снашивание краев верхнего пуансона. Для предотвращения частичного удаления пресспорошка засыпанный слой последнего должен быть опущен в среднюю часть матрицы вместе с нижним пуансоном с помощью кулачкового механизма пресса раньше, чем опустится верхний пуансон.

8-8. ПЛАСТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ

Общие замечания

Пластическое и термопластическое прессование пресспорошков с высоким содержанием твердых неводных органических пластификаторов применяется главным образом для оформления деталей сложной объемной конфигурации из стеатита.

Основным характерным отличием пластического прессования от сухого прессования является высокая пластичность структуры гранул пресспорошка и оформленных из него заготовок. Благодаря этому свойству масса уплотненной заготовки может при достаточно большом внешнем воздействии пластично течь в объеме прессовочной камеры, заполняя с однородной плотностью все имеющиеся там углубления. Пластичные коагуляционные структуры с твердыми пластификаторами образуются при наличии пластификатора в количестве, достаточном для создания двухфазной структуры с заполнением в ней всех промежутков между твердыми частицами массы пластифицирующими веществами. Достаточно толстые прослойки пластификатора должны находиться также непосредственно между керамическими частицами. Они необходимы для сглаживания неровностей микрорельефа и облегчения скольжения одних слоев молекул пластификатора по другим.

Структурно-механические свойства формовочного полуфабриката (гранул пресспорошка) и оформленных из него заготовок зависят от количества, состава и свойств пластификатора, дисперсности, формы и поверхностных свойств частиц массы, равномерности распределения пластификатора и степени уплотнения структуры; они зависят также от температуры прессования.

Количество введенного пластификатора является главным фактором, определяющим пластичность и прочность структуры полуфабриката и заготовок. Это наглядно видно на рис. 8-26, где приведены зависимости коэффициента пластичности пресспорошков с парафиновыми пластификаторами от содержания парафина в полуфабрикате.

Пресспорошки, содержащие парафина меньше 18—20%, имеют незначительную пластичность, постепенно возрастающую с увеличением содержания пластификатора. Параллельно происходит уве-

лишение механической прочности структуры. При увеличении содержания парафина выше 20—22% пластичность быстро возрастает и появляется свойство текучести под давлением. Одновременно

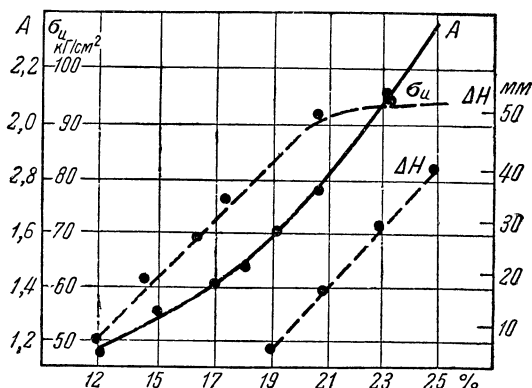


Рис. 8-26. Зависимость коэффициента пластичности A , предела прочности при изгибе σ_u и текучести ΔH от содержания парафина в пресспорошке.

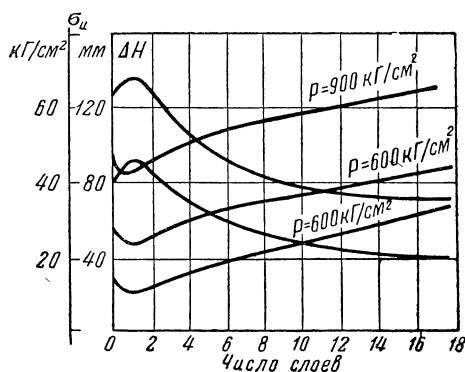


Рис. 8-27. Зависимость текучести (1, 2, 3) порошков для пластического прессования и предела прочности при изгибе отпрессованных из них заготовок (4, 5) от числа слоев молекул олеиновой кислоты между зернами массы при пластификаторе на основе парафина (1, 2, 4) и компаунда — церезина с парафином (3, 5).

менно прекращается рост механической прочности. Пределом увеличения содержания пластификатора является появление комкования и разжижения полуфабриката, т. е. превращение его в шликер для горячего литья.

Состав пластификатора также сильно влияет на структурно-механические свойства формовочного полуфабриката и оформленных заготовок. Они сильно меняются даже при одном и том же объемном и весовом содержании пластификатора. Особенно заметно проявляется действие поверхностно-активных веществ. Так, введение в пла-

стификатор олеиновой кислоты изменяет структурно-механические свойства массы (рис. 8-27). Наличие ее в количестве, достаточном для образования мономолекулярного слоя на частицах массы, вызывает понижение текучести и повышение пластической

прочности структуры и предела прочности при изгибе. При большем содержании олеиновой кислоты пластичность увеличивается, а пластическая прочность и предел прочности при изгибе падают. Избыточные молекулы кислоты располагаются в объеме пластификатора между молекулами парафина и ослабляют взаимодействие между ними.

Еще более сильное пластифицирующее воздействие оказывают масла и керосин. Введение в состав пластификатора 20—30% минеральных и растительных масел позволяет в два раза уменьшить количество пластификатора. Такие порошки практически не используются, так как их гранулы механически непрочны, быстро истираются, вследствие чего заготовки расслаиваются при прессовании.

Влияние степени обжига и дисперсности керамической массы, уплотнения и обезвоздушивания структуры гранул в пресспорошках для пластического прессования проявляется таким же образом, как и в полуфабрикатах для пластического формования и литья. С ростом степени очерствления поверхности и тонины помола керамической фазы уменьшается количество пластификатора, требуемого для получения высокопластичного пресспорошка с одинаковой текучестью.

В противоположность сухому прессованию пластические свойства пресспорошка для пластического прессования увеличиваются с ростом давления предварительного уплотнения массы, вследствие уменьшения содержания воздушных включений и улучшения распределения пластификатора (рис. 8-28). Такое различие обуславливается тем, что в гранулах малопластичных пресспорошков с ростом их плотности увеличивается соприкосновение выступающих частей зерен керамического материала, препятствующее передвижению при прессовании. В гранулах пресспорошков для пластического прессования, где зерна массы разделены достаточными прослойками пластификатора, с ростом давления уплотнения увеличивается правильность (упорядоченность) структуры и уменьшается количество заключенного в гранулах воздуха, вследствие чего пластичность улучшается.

Пластические свойства пресспорошка зависят также от его гранулометрического состава. В отличие от сухого прессования, в порошках для пластического прессования с ростом дисперсности

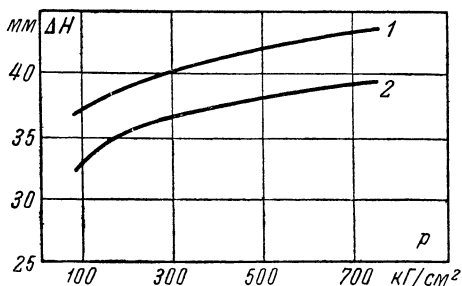


Рис. 8-28. Зависимость текучести при удельном давлении 750 кг/см^2 порошка для пластического прессования от удельного давления предварительного уплотнения массы.

1 — пресспорошок стеатита с 22% пластификатора из 95% парафина и 5% олеиновой кислоты;
2 — пресспорошок стеатита с 23% парафина.

текучесть уменьшается. Причина уменьшения пластичности состоит в увеличении содержания воздуха, в результате чего ухудшаются структурно-механические свойства уплотненной массы. Термопластические свойства парафиновых пластификаторов обуславливают резкое возрастание текучести пресспорошков по мере увеличения их температуры (рис. 8-29) как ниже, так и выше температуры

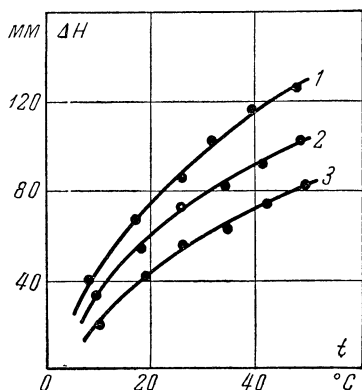


Рис. 8-29. Зависимость текучести порошка для пластификатора от температуры:

1 — при удельном давлении 750 кг/см^2 ; 2 — при 650 кг/см^2 ; 3 — при 500 кг/см^2 .

плавления пластификатора. Однако при температуре плавления пластификатора технологические характеристики пресспорошка ухудшаются вследствие комкования массы.

Оптимальная пластичность имеет место при температурах несколько ниже температуры плавления пластификатора. Свойство повышения пластичности при увеличении температуры используется для оформления изделий сложной пространственной конфигурации (ламповые панели, мостики реле и т. д.).

При повышении температуры давление прессования может быть значительно снижено. При прессовании подогретых порошков улуч-

шаются условия извлечения оформленных заготовок, поскольку они еще в прессформе несколько остывают и уменьшаются в размерах. Для того чтобы избежать комкования пресспорошка при подогреве и расширить интервал температур, вместо парафина применяется смесь (компаунд) нескольких твердых пластифицирующих веществ с различными температурами плавления. Чаще всего в качестве пластификатора используется смесь парафина с церезином (а иногда и с олеиновой кислотой), вводимая в количестве 20—23% от веса пресспорошка.

Влияние давления при прессовании на уплотнение пресспорошков

При прессовании заготовок из высокопластичных пресспорошков происходит переход трехфазной дисперсной системы пресспорошка в двухфазную дисперсную систему заготовки. Благодаря высокой пластичности полное уплотнение наступает при сравнительно малых удельных давлениях прессования (см. рис. 8-9).

При прессовании плоских заготовок уже при удельном давлении 400 кг/см^2 достигается практически полное уплотнение структуры, после чего при дальнейшем повышении давления плотность заготовок и их коэффициент упаковки не увеличиваются. Поэтому при

прессовании с любым давлением выше 400 кг/см^2 изменение давления не отражается на коэффициентах усадки. Однако такое положение относится только к прессованию плоских заготовок без выступов и углублений. При оформлении заготовок сложной конфигурации рабочее давление должно быть более высоким. Избыток давления необходим для пластической деформации уплотненной структуры заготовки — перетекания массы в объеме прессформы.

Текучесть массы увеличивается с ростом давления прессования (рис. 8-30). Поскольку при давлениях прессования свыше 1000 кг/см^2 с дальнейшим ростом давления текучесть увеличивается практически мало, для обеспечения текучности достаточно прессовать при удельном давлении $1100\text{—}1200 \text{ кг/см}^2$.

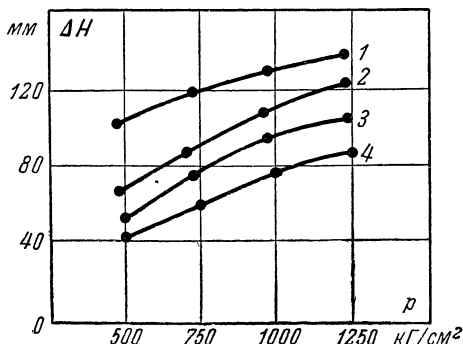


Рис. 8-30. Зависимость текучности порошков для пластического прессования от давления прессования и добавки олеиновой кислоты в пластификатор.

1 — парафин с 10% олеиновой кислоты; 2 — с 2% олеиновой кислоты; 3 — с 0,2% олеиновой кислоты; 4 — без олеиновой кислоты.

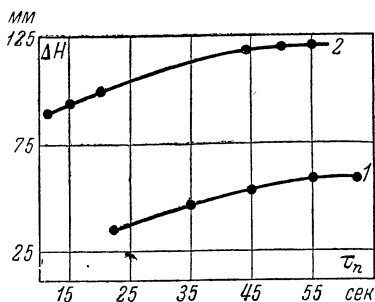


Рис. 8-31. Зависимость текучности порошков для пластического прессования от времени подъема давления при одинаковой выдержке (30 сек) и удельном давлении 750 кг/см^2 .

1 — пресспорошок с 21% пластификатора из 55% парафина, 40% церезина и 5% олеиновой кислоты; 2 — пресспорошок с 22% пластификатора из 95% парафина и 5% олеиновой кислоты.

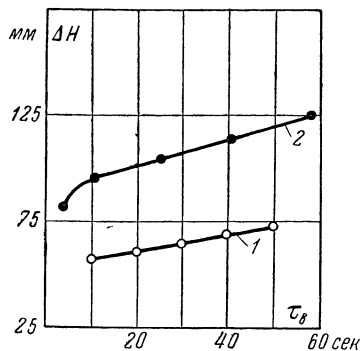


Рис. 8-32. Зависимость текучности от времени выдержки τ_v при давлении 750 кг/см^2 порошков для пластического прессования с 21% пластификатора из церезина, парафина и олеиновой кислоты (1) и с 22% пластификатора из парафина и олеиновой кислоты (2).

Пластическое прессование — процесс, развивающийся во времени. Текучесть массы сильно зависит как от времени подъема давления (рис. 8-31), так и от времени выдержки под давлением (рис. 8-32).

Замедление скорости подъема давления значительно больше увеличивает пластичные свойства пресспорошков, чем увеличение времени выдержки под давлением. Правильное сочетание структурно-механических свойств пластичного полуфабриката и режимов его прессования обеспечивает возможность оформления сложных по объемной конфигурации заготовок с однородной, относительно правильной структурой.

Постоянство технологических свойств пресспорошков во времени (благодаря нелетучести парафина), равномерность уплотнения всех частей заготовок, независимость уплотнения от небольших колебаний давления и возможность корректировки усадки массы незначительным изменением содержания пластификатора — позволяют получать способом пластического прессования изделия с очень высокой точностью размеров.

Особенности технологического процесса

Приготовление пластичных прессовочных порошков с большим содержанием твердых термопластичных пластификаторов производится на бегунах с обогреваемым подом.

Целесообразно применять стеатитовую массу, полученную сухим вибрационным помолом совместно с поверхностно-активным веществом (олеиновой кислотой), вводимым при помоле в количестве, достаточном для образования на частицах керамического материала мономолекулярного слоя. Остальное количество ПАВ вводится в составе пластификатора. Керамический материал прогревается в термостате и загружается на бегуны, предварительно нагретые до температуры 60—80° С. Расплавленный пластификатор вводится в массу на бегунах с помощью специального приспособления. Благодаря наличию ПАВ смещение массы с пластификатором происходит при меньшей температуре и более быстро, чем при приготовлении обычных пресспорошков с твердыми термопластичными пластификаторами.

Смесь, содержащая повышенное количество пластификатора, в горячем состоянии хорошо перемешивается и многократно уплотняется под действием веса катков. Наличие в составе готовящегося полуфабриката ПАВ обеспечивает полное смачивание пластификатором всей поверхности керамических частиц, а следовательно, и лучшее удаление сорбированного на них воздуха. Благодаря этому отпадает необходимость в дополнительном уплотнении смешанной массы при приготовлении обычных пресспорошков.

Пресспорошки для пластического прессования могут содержать значительно более крупные гранулы, чем обычные пресспорошки. Верхний предел размеров гранул определяется условиями сыпучести для заполнения углублений в прессформах. Сыпучесть пресспорошков для пластического прессования в холодном состоянии хорошая, вследствие чего они пригодны для прессования на прессах-автоматах; при подогреве она ухудшается.

Пластическое прессование производится на гидравлических или пневматических прессах, реже — на ручных коленчато-рычажных прессах. Эти прессы обеспечивают плавное повышение давления, необходимое для пластической деформации (течения) массы. Скорость и давление прессования зависят от сложности оформляемой детали.

Прессование мелких заготовок с мало развитым рельефом поверхности можно производить быстро и при сравнительно небольшом удельном давлении ($500\text{—}700\text{ кг/см}^2$). При оформлении сложных заготовок с большими выступами и углублениями, когда происходит перемещение больших объемов материала, следует применять большие удельные давления (до $1000\text{—}1200\text{ кг/см}^2$) при более медленном повышении давления.

Термопластическое прессование из подогретого до $30\text{—}45^\circ\text{C}$ пресспорошка с большим содержанием твердых термопластичных пластификаторов позволяет оформлять сложные по конфигурации заготовки быстрее и при значительно меньших удельных давлениях, чем при прессовании неподогретого пресспорошка. Для термопластического прессования применяются пресспорошки с расширенным интервалом размягчения, приготовленные на компаундах из церезина с парафином или парафина с церезином и олеиновой кислотой.

Однако, если требуется большая точность размеров изделий, то температура предварительного подогрева пресспорошка для обеспечения стабильности температурной усадки должна поддерживаться в сравнительно узком интервале ($+5^\circ\text{C}$).

Производительность термопластического прессования сложных по конфигурации деталей (например, ламповых панелей) доходит до четырех-пяти тысяч штук в смену с одного прессы.

Удаление пластификатора

Большое содержание твердых пластификаторов в заготовках, оформленных пластическим и термопластическим прессованием, обуславливает значительную трудность их удаления. Твердые пластификаторы при комнатной температуре нелетучи. Они начинают удаляться только при повышении температуры выше 100°C (до 300°C). В процессе термической обработки заготовка претерпевает ряд структурных превращений. Она разогревается и несколько расширяется еще в твердом состоянии, затем пластификатор расплавляется, и заготовка вновь расширяется. При дальнейшем повышении температуры происходит дальнейшее расширение как заготовки в целом, так и содержащегося в ней пластификатора, пока он не начнет испаряться. Процесс разогревания заготовки происходит постепенно от поверхности к центру, вследствие чего объемные изменения также совершаются постепенно от наружных слоев к внутренним, что может вызвать вспучивание поверхности.

Целостность структуры заготовки может быть нарушена также из-за испарения пластификатора. Поскольку между зернами материала не имеется пористости и промежутков, то в заготовке нет свободных путей для выхода образующихся паров пластификатора из внутренних слоев.

При высокой температуре прочность структуры заготовки понижается. Поэтому выходящие пары легко разрывают заготовку, образуя трещины. Уменьшение пластической прочности структуры при плавлении пластификатора обуславливает также деформацию заготовки под действием собственного веса.

Растрескивание, вспучивание и деформация заготовок при термообработке устраняются проведением ее в порошкообразной засыпке. Наличие засыпки меняет интенсивность прогрева заготовок и механизм удаления пластификатора. Значительно замедляется скорость распространения структурных изменений по объему заготовки.

Порошкообразная засыпка обуславливает возможность удаления жидкого пластификатора с поверхности до начала испарения его за счет действия капиллярных сил смачивания зерен порошкообразного материала. Отсасывание части пластификатора из поверхностных слоев заготовки обуславливает возможность миграции на их место жидкого пластификатора из центральных слоев. Постепенно общее количество пластификатора в заготовке значительно уменьшается, и в структуре ее возникают сообщающиеся поры и каналы, по которым может выходить как жидкий пластификатор, так и его пары.

В порошкообразной засыпке может быть удален весь содержащийся в заготовке пластификатор или часть его. При полном удалении термообработка проводится до температуры начала спекания керамического материала. При этом удаленный из заготовки жидкий пластификатор испаряется и сгорает, повышая температуру в капсуле, образуя большое количество продуктов горения. После полного удаления пластификатора заготовка приобретает поликристаллическую структуру.

Частичное удаление пластификатора в порошкообразной засыпке проводится при температурах до 200—250° С. При этом пластификатор мигрирует в порошкообразную засыпку, частично там разлагается, и только частично испаряется из нее. Оставшиеся в засыпке продукты разложения пластификатора должны удаляться дополнительно при высокотемпературной обработке (обжиге на 800—1000° С). Керамическая заготовка после частичного удаления пластификатора содержит еще значительное количество пластификатора, соединяющего частицы в конденсационной структуре.

Оставшееся количество пластификатора удаляется при обычном обжиге без засыпки. Наличие в структуре заготовки пустот, оставшихся после частичного удаления пластификатора, обеспечивает возможность беспрепятственного термического расширения оставшегося количества пластификатора и удаления его при дальнейшем

повышении температуры. Применение частичной термообработки позволяет значительно ускорить и удешевить процесс удаления пластификатора.

8-9. ШТАМПОВАНИЕ

Способом штампования изготавливаются установочные детали сложной объемной конфигурации с большой неравномерностью распределения массы по объему заготовки. Наиболее часто штампование применяется при оформлении изделий из высокопластичных керамических материалов с большим содержанием глин: ультрафарфора, уралита, корундо-муллитовой керамики, пластичного целльзиана и различных технических фарфоровых масс (электро-технического фарфора, радиофарфора, пирофилита и т. д.). Значительно реже оформляются штампованием изделия из пластичных марок стеатита. Детали, оформленные штампованием из порошков с гидроорганическим пластификатором, обладают менее плотным и однородным черепком, чем детали, оформляемые другими способами. Вследствие этого они имеют пониженные значения механической и электрической прочности. Наличие большой огневой усадки, меняющейся в пределах заготовки, приводит к непостоянству размеров обожженных изделий и расширению допусков на линейные размеры.

Достоинствами способа штампования являются: высокая пластичность формовочного полуфабриката, позволяющая оформлять изделия весьма сложной конфигурации; простые конструкции прессформ; большая производительность и простота технологического процесса. Фактически весь технологический процесс состоит из четырех операций: смещения массы с пластификатором, гранулирования смеси, штампования при низком давлении и сушки. Весь технологический цикл может быть проведен в течение 12—18 час, что совершенно недостижимо при других способах оформления, особенно с применением парафиновых пластификаторов.

В табл. 8-9 приведено несколько рецептов штамповочных порошков, используемых в производстве керамических изоляторов.

Формовочным полуфабрикатом для штампования является штамповочный порошок, состоящий из высокопластичных гранул размером от 0,5 до 1,5—2 мм. В качестве пластификаторов используются эмульсии из воды и жирных добавок — так называемой «жиросвязки». Существует много составов жиросвязки на основе растительных дегтей (берестового, галиопотового), сосновой смолы, касторового и льняного масла, продуктов переработки нефти, сланца и каменного угля, нефтяного и сланцевого масла, дистиллатного экстракта, битума, мазута и т. д. При отсутствии или недостаточном содержании в керамической массе пластичных глин в состав пластификатора вместо воды вводятся водные растворы гидроорганических связующих веществ — метилцеллюлозы, карбооксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта.

Таблица 8-9

Примерные составы керамических порошков для изготовления изоляторов методом штампования

Назначение штамповочного порошка	Количество минерального порошка, %	Количество воды, %	Количество жиросвязки, %	Количество керосина, %	Количество ПАВ, (олеиновая кислота), %
Для штампования массовых деталей средних габаритов	84—85	12—13	0,6—1 (сланцевое масло)	1,4—1,6	0,2
Для штампования крупногабаритных заготовок	82—83	14—15	0,6—1 (сосновая смола)	1,4—1,6	0,2
Для штампования на прессах-автоматах в открытых и закрытых формах	87—89	4,4—6,6	1,2—1,4	3,5—4,5	0,2
Для штампования изделий сложной конфигурации	81—83	14—15	0,7—1 (деготь галиопотовый или берестовый)	1,4—1,7	—
Для штампования ответственных деталей малых и средних размеров	84—86	12—13	0,8 (битум) 0,6 (масло соляровое)	1,5—1,7	—

Неводные связующие вещества — смолы, масла, дегти и битумы — определяют прочность гранул и заготовок, текучесть и коэффициент уплотнения при штамповании (рис. 8-33). Керосин — растворитель, понижающий вязкость неводных связующих веществ и улучшающий их распределение при смешении с керамическим порошком. Малая вязкость и неполярность керосина предотвращают прилипание оформленных заготовок к прессформе. Избыток керосина снижает текучесть и уменьшает связанность, а следовательно, и механическую прочность системы и вызывает повышенную склонность к расслоению. Вода — основной пластифицирующий агент, регулирующий структурно-механические свойства формовочного полуфабриката.

Повышение влажности приводит к уменьшению пластической прочности и повышению пластичности и текучести штамповочного порошка (рис. 8-34).

Качество штампованных деталей зависит от равномерности распределения связующих и пластифицирующих компонентов. Для

улучшения распределения жиросвязки смешение неводных связующих веществ с керосином производится при повышенной температуре в быстроходных смесителях.

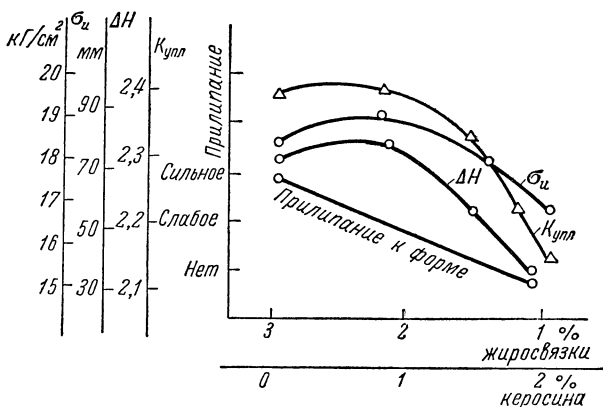


Рис. 8-33. Зависимость технологических характеристик штампочных порошков от содержания неводных связующих веществ и керосина.

Приготовление пластификатора — эмульсии жиросвязки в воде — также производится в интенсивных смесителях — эмульгаторах, пропеллерных или ультразвуковых. Наиболее ответственным является смешение массы с пластифицирующей эмульсией, которое осуществляется в мощных лопастных и бегунковых смесителях так же, как при приготовлении пластичного формовочного полуфабриката.

В электроизоляционной промышленности штампочный порошок готовится смешением крупнозернистого порошка массы с пластификатором в лопастных смесителях. При таком смешении исходный граулометрический состав изменяется мало, но увлажнение и пластификация протекают неравномерно, главным образом по пе-

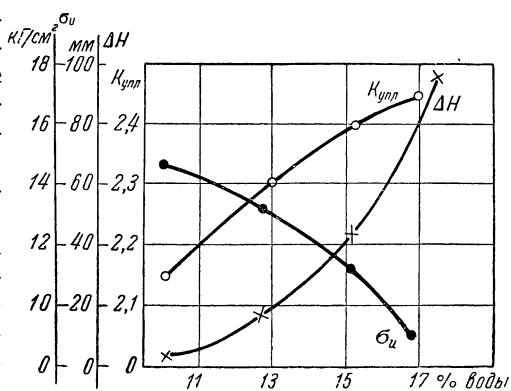


Рис. 8-34. Зависимость технологических характеристик штампочных порошков с 1,6% жиросвязки и 1,9% керосина от содержания воды (текущность дана при $\rho = 100 \text{ кг/см}^3$).

риферии гранул. Вследствие этого гранулы штамповочного порошка и отштампованные заготовки имеют неоднородную структуру и малую плотность упаковки частиц, вызывающую повышенную усадку, деформацию и внутреннюю пористость.

Высококачественные штамповочные порошки со стабильными структурно-механическими характеристиками приготавливают из тонкодисперсной керамической массы в бегунковых смесителях. При этом отпадает необходимость предварительного уплотнения массы и улучшаются структурно-механические свойства гранул формовочного полуфабриката.

Структурообразование гранул штамповочного порошка, получаемого смешением тонкодисперсной массы с пластификатором, осуществляется за счет образования коагуляционной структуры через гидроорганические оболочки на зернах массы. Наличие между твердыми частицами массы прослоек жиросвязки снижает внутреннее трение между зернами движущейся массы и трение их о стенки прессформы, что приводит к увеличению пластичности и текучести полуфабриката.

Высокие пластические свойства штамповочных порошков, малые значения предельного напряжения сдвига и пластической вязкости, близкие по величине к пластичному формовочному полуфабрикату, позволяют производить оформление заготовок при сравнительно малом давлении прессования. Уже при удельном давлении $60\text{--}80 \text{ кг/см}^2$ масса имеет текучесть, достаточную для перераспределения в объеме прессовочной камеры. Такая высокая пластичность позволяет отказаться от дозировки пресспорошка при засыпке, что резко увеличивает производительность труда. Одна работница в простых прессформах за смену штампует до 5—6 тысяч заготовок. Штампование производится на ручных коленчато-рычажных и механических прессах различной конструкции в прессформах с вытеканием излишка массы. В рабочую камеру формы штамповочный порошок засыпается с избытком. При приложении давления масса сначала уплотняется в непрерывную структуру, а затем течет внутри камеры. Излишек засыпанной в матрицу массы удаляется через специальные каналы. Давление на массу производится до тех пор, пока верхний пуансон не сядет на упоры.

Структурно-механические свойства штамповочной массы должны быть таковы, чтобы оформленную влажную заготовку можно было удалить из прессформы без деформации. Наличие в составе пластификатора жирных добавок обеспечивает наряду с высокой пластичностью также отсутствие прилипания заготовок к прессформе и пониженную абразивность массы, что увеличивает стойкость прессформ. Оформленные заготовки перед обжигом обычно подсушиваются на воздухе.

При использовании туннельных печей с увеличенной зоной подогрева обжиг можно производить непосредственно после штампования, что создает возможность автоматизации всего технологического процесса.

8-10. ИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ

Изоэстатическое прессование основано на всестороннем обжатии засыпанного в эластичную форму пресспорошка или предварительно оформленной каким-либо другим способом заготовки давлением жидкости или сжатого газа. Изоэстатическое прессование пресспорошков или заготовок в резиновых формах путем приложения гидростатического давления жидкости обычно называют гидростатическим прессованием.

В последнее время в литературе появились сведения об изостатическом прессовании сжатым газом предварительно оформленных заготовок при температуре спекания. Из радиотехнических изделий гидростатическим прессованием оформляются крупногабаритные заготовки высоковольтных конденсаторов и изоляторов, а также некоторых установочных изделий.

Наиболее целесообразно гидростатическое прессование изделий, высота которых превышает поперечный размер. Хотя изостатическим прессованием можно изготовлять заготовки из любых материалов, оно особенно эффективно при оформлении непластичных керамических материалов, которые трудно оформить пластическим формованием. За рубежом гидростатическим прессованием оформляются из непластичных материалов также сравнительно мелкие детали сложной объемной конфигурации, которые у нас обычно изготовляются способом горячего литья под давлением.

Способ гидростатического прессования позволяет получать наиболее плотные и однородные заготовки. Благодаря всестороннему приложению давления и отсутствию потерь давления на трение о стенки формы изделия хорошо пропрессовываются и имеют меньше внутренних напряжений, чем оформленные другими способами.

Условиями получения высококачественных плотных заготовок гидростатическим прессованием порошкообразных материалов являются равномерная укладка гранул пресспорошка в форме и полное удаление воздуха из пресспорошка и формы. Удаление воздуха может производиться как предварительно — до начала прессования, так и непосредственно во время прессования. При оформлении крупных заготовок более удобно предварительное удаление воздуха, осуществляемое глубоким вакуумированием засыпной формы при остаточном давлении менее 20 мм рт. ст.

Для равномерной засыпки формы необходимо, чтобы гранулы были изометричны. Наиболее правильные по форме круглые гранулы получают при приготовлении пресспорошка распылением жидкого шликера с гидроорганическими пластификаторами в пневматических конвекционных сушилках, где распыленный шликер подсушивается в струе нагретого воздуха до требуемой влажности. Малая плотность полученных распылением гранул и повышенное содержание в них воздуха не препятствуют хорошей пропрессовке при гидростатическом прессовании, так как при вакуумировании пресспорошка в форме воздух удаляется не только из промежутков

между гранулами, но и непосредственно из рыхлых гранул. Пресс-порошки, получаемые при смешении сухой массы с пластификатором, менее пригодны для гидростатического прессования. Без уплотнения пресспорошки не обладают сыпучестью и плохо заполняют форму; пресспорошки, полученные грануляцией уплотненной массы, менее изометричны, что также приводит к плохому заполнению формы. Кроме того, они частично содержат воздух в уплотненных гранулах, который полностью не удаляется при вакуумировании.

При свободной засыпке формы пресспорошком, даже полученным в пневматических сушилках, можно хорошо заполнить только цилиндрические или сферические формы. Значительно труднее добиться равномерной укладки частиц в формах, где прессуются заготовки сложной объемной конфигурации. Особенно плохо заполняются ребра, грани и выступы. Равномерность укладки улучшается при интенсивной, особенно импульсной, вибрации формы с пресспорошком. При вибрации пресспорошок ведет себя как жидкость, заполняя с однородной, большей, чем при свободной засыпке, плотностью всю форму, в том числе выступы, ребра и углубления.

Гидростатическое прессование в резиновых формах производится для различных материалов в широком интервале давлений жидкости от 100 до 14 000 *ат*. Применение очень высоких давлений (3—5 тыс. *ат* и выше) целесообразно только при прессовании непластифицированных масс, частицы которых разрушаются или пластично текут при данных давлениях, способствуя более полному заполнению формы. Все радиокерамические изделия оформляются из пластифицированных тонкодисперсных масс за счет пластичной деформации коагуляционных структур формовочных полуфабрикатов, протекающей при значительно меньших усилиях, и не нуждаются в использовании столь высоких давлений. Для прессования заготовок радиодеталей из безглинистых керамических материалов наиболее пригодны давления от 600 до 1000 *ат*. При использовании меньших давлений следует применять пресспорошки с повышенным содержанием пластификатора, что уменьшает коэффициент упаковки и увеличивает огневую усадку. Гидростатическое прессование заготовок из пластичных керамических материалов можно производить при меньших давлениях, что упрощает и удешевляет установку для гидростатического прессования.

В Советском Союзе освоено гидростатическое прессование заготовок высоковольтных изоляторов из электроизоляционного фарфора при давлении жидкости 100—200 *ат*. При условии вибрационной укладки и глубокого вакуумирования пресспорошка в форме (при разрежении 720 мм рт. ст.) были получены изоляторы, электрическая прочность которых более чем в два раза превышает прочность изоляторов, оформленных пластическим формованием.

Гидростатическое прессование производится в камерах высокого давления. В лабораторных условиях, когда должны прессоваться

заготовки разных размеров и форм, применяется универсальная толстостенная камера, в которую помещаются резиновые формы, загруженные и обезвоздушенные в специальных приспособлениях вне камеры. После помещения формы камера герметически закрывается и заполняется прессующей жидкостью. Требуемое давление может создаваться с помощью компрессора, прессы или обогрева камеры, вызывающим расширение жидкости.

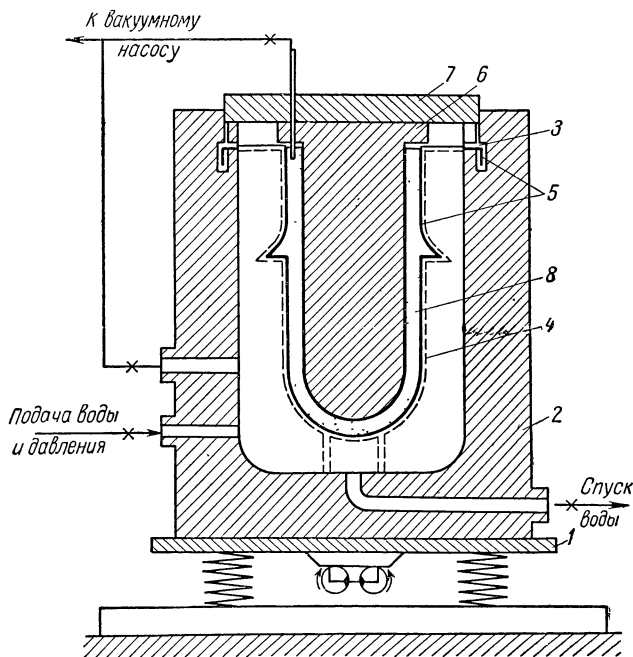


Рис. 8-35. Принципиальная схема установки для гидростатического прессования.

1 — виброплощадка; 2 — камера высокого давления; 3 — уплотнение; 4 — каркас-ограничитель; 5 — резиновая форма; 6 — сердечник; 7 — крышка; 8 — пресспорошок.

В заводских условиях для серийного производства используются специальные устройства, рассчитанные на гидростатическое прессование определенных заготовок.

На рис. 8-35 приведена принципиальная схема одного из устройств, применяемых для оформления высоковольтных конденсаторов и изоляторов. Основной частью устройства является прессовочная камера 2 высокого давления, соединенная с вакуумной и гидравлической сетями. Камера устанавливается на виброплощадке 1 с направленной вертикально вибрацией. В камере закреплен решетчатый или сетчатый каркас-ограничитель 4, служащий для крепления формы 5 и придания ей жесткости во время засыпки пресспорошком.

Гидростатическое прессование в таких установках производится следующим образом. В каркас-ограничитель помещается резиновая форма и прижимается крепежным и уплотняющим устройством таким образом, чтобы пространство в прессовочной камере вне формы было изолировано от атмосферы. Изолированное пространство соединяется с вакуумной сетью. Атмосферное давление прижимает форму к каркасу-ограничителю, благодаря чему форма

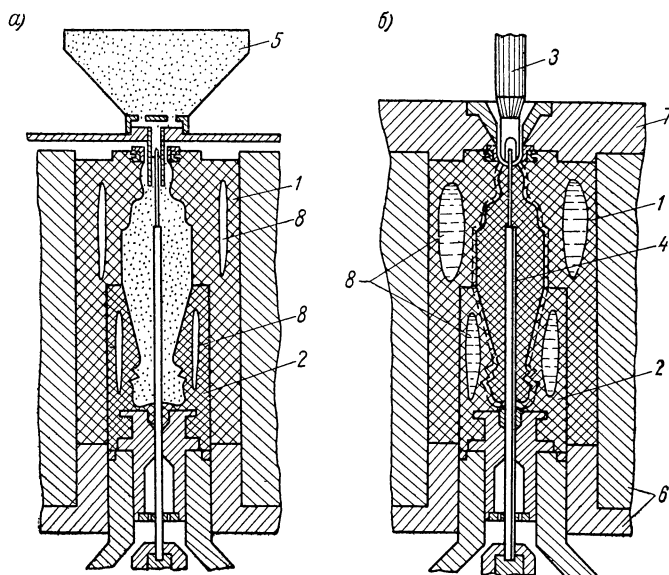


Рис. 8-36. Принципиальная схема гидростатического прессования в толстостенных эластичных формах: *а* — форма, засыпанная пресспорошком; *б* — форма с опрессованной заготовкой.

1 — верхняя часть резиновой формы; 2 — нижняя часть формы; 3 — устройство для закрывания формы; 4 — металлический сердечник; 5 — бункер-дозатор пресспорошка; 6 — металлическая камера высокого давления; 7 — крышка; 8 — полости для прессующей гидравлической жидкости.

принимает конфигурацию, соответствующую конфигурации заготовки с учетом коэффициента уплотнения пресспорошка. В форму вставляется сердечник 6, оформляющий внутреннюю полость заготовки, и при вибрации производится засыпка пресспорошка. Затем форма закрывается крышкой 7 с соответствующим уплотнением 3, и после подключения внутренней части формы к вакуумной сети производится вакуумирование пресспорошка в форме. Для прессования пространство камеры вне формы отключают от вакуумной сети и соединяют с гидравлической. Гидравлическая жидкость проходит через каркас-ограничитель и, давя на форму со всех сторон, обжимает ее, прессуя заключенный в форме пресспорошок.

По окончании прессования давление снимается, гидравлическая жидкость выпускается из прессующей камеры, внутренняя часть формы с уплотненной заготовкой отключается от вакуумного насоса и соединяется с атмосферой. Крышка снимается и заготовка извлекается из формы.

За рубежом для массового прессования изделий сложной конфигурации применяются толстостенные формы (рис. 8-36) из плотной эластичной резины, ведущей себя при прессовании как жидкость. Внутри формы, вокруг прессовочной камеры, в которую засыпается пресспорошок, имеется полость, соединяемая при прессовании с гидравлической сетью. Форма с засыпанным в нее порошком помещается в металлическую камеру высокого давления (засыпка может производиться также и непосредственно в камере), закрывается в ней крышкой и соединяется с вакуумной сетью. В полость подается прессующая жидкость, давление которой расширяет объем полости и сжимает порошок, заключенный в форме.

После прессования давление снимается, форма принимает прежние размеры, освобождая уплотненную заготовку.

В такой установке можно применять многоместные формы. При условии механизированной и автоматизированной работы в таких установках можно оформлять до одной-двух тысяч заготовок в час.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

ОФОРМЛЕНИЕ ЗАГОТОВОК ИЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЛИТЬЕВЫХ ФОРМОВОЧНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

9-1. ОСНОВЫ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРОЕНИЯ ЛИТЬЕВОГО ПОЛУФАБРИКАТА И ОФОРМЛЕНИЕ ИЗ НЕГО ЗАГОТОВОК

Оформление керамических заготовок из термопластичного литьевого формовочного полуфабриката — главным образом методом горячего литья — является одним из новых способов изготовления керамических изделий. Термопластичный литьевой формовочный полуфабрикат — литьевой шликер — готовится при взаимодействии дисперсного керамического материала с термопластичным органическим пластификатором.

Практически начало развития технологии горячего литья из расплавленного термопластичного шликера относится к 1946 г., когда появился разработанный П. О. Грибовским метод «намо-раживания». Дальнейшие исследования привели к возникновению в 1948 г. метода горячего литья под давлением, ставшего в настоящее время одним из основных способов оформления заготовок из радиокерамических материалов. Возможны также другие способы оформления заготовок из термопластичного полуфабриката, не получившие пока широкого практи-

ческого применения, — непрерывное горячее литье, горячее штампование, непрерывный прокат, формование фасонных профилей из расплава вытягиванием, пластичное формование полуфабриката при температуре ниже температуры затвердевания протягиванием (продавливанием через мундштук), прессовым формованием и т. д.

При изготовлении литьевого шликера количество введенного пластификатора должно быть достаточным для сглаживания микрорельефа частиц и заполнения всех промежутков между ними с образованием сложной бинарной дисперсной системы.

Для подвижности системы необходимо, чтобы между наиболее сближенными выступами минеральных частиц находились достаточно толстые прослойки жидкой фазы, обеспечивающие свободное скольжение частиц относительно друг друга. Для того чтобы необходимая подвижность достигалась при минимальной толщине жидких прослоек, в качестве пластификатора должны применяться легкоплавкие вещества с малой вязкостью в расплавленном состоянии. Применяемые вещества должны хорошо смачивать поверхность твердой фазы, но не должны образовывать на частицах масс толстых структурированных оболочек с аномально высокой вязкостью.

При структурированной жидкой фазе расплавленный полуфабрикат имеет высокую вязкость. Поскольку минеральная поверхность частиц, как правило, полярна и гидрофильна, в качестве основного компонента пластификатора должны применяться неполярные органические вещества, смачивающие керамические частицы мономолекулярным или несколько бóльшим слоем. Этим требованиям лучше всего удовлетворяют парафины.

Парафин, находящийся вне мономолекулярного сорбирования слоя, почти не испытывает ориентирующего воздействия со стороны керамических частиц. Благодаря этому достигается возможность получения высококонцентрированных подвижных суспензий литьевого формовочного полуфабриката, в котором твердая фаза занимает до 70% объема суспензии.

В состав пластификаторов обычно вводятся совместимые с парафином поверхностно-активные органические вещества полярного строения. Такие вещества должны наряду с полярными группами содержать также неполярные алкильные группы. Наиболее применимыми добавками, выбираемыми в зависимости от состава и свойств керамической фазы, являются олеиновая и стеариновая кислоты, пчелиный воск, фосфатиды из растительных масел и др.

Введенные вещества выполняют в дисперсной системе две функции: улучшают смачивание пластификатором поверхности керамических частиц и уменьшают пластическую вязкость расплавленного полуфабриката. При совместном введении с парафином поверхностно-активные вещества избирательно смачивают керамическую поверхность слоем своих молекул. Молекулы поверхностно-активных веществ ориентируются полярными группами к поверхности частиц, а неполярными арильными радикалами взаимодействуют с молекулами парафина, вытесненными поверхностно-активными

веществами из сорбированного слоя в пространство между частицами.

Для образования мономолекулярного сорбированного слоя необходимо очень небольшое количество поверхностно-активных веществ (от 0,05 до 0,2% от веса керамического материала, в зависимости от его удельного веса и удельной поверхности). Избыточное количество поверхностно-активного вещества также находится в жидкой фазе в пространстве между твердыми частицами, уменьшая вязкость и увеличивая литейную способность суспензий. Последнее действие обусловлено тем, что полярные молекулы введенных веществ, располагаясь между неполярными молекулами парафина, уменьшают взаимодействие его молекул, т. е. действуют как разбавитель.

Таким образом, можно принять следующую картину строения литейного формовочного полуфабриката. Керамические частицы покрыты сорбированными мономолекулярными оболочками из молекул поверхностно-активного вещества (при их отсутствии — из молекул парафина). Сорбированные оболочки характеризуются плотной упорядоченной структурой, близкой к кристаллической, имеющей повышенную прочность и твердость.

Взаимодействие сорбированных молекул пластификатора с пластификатором, находящимся вне сорбированных оболочек, в расплавленном формовочном полуфабрикате осуществляется за счет когезионных сил, действующих между их углеводородными цепочками. Избыточные молекулы поверхностно-активных полярных добавок находятся в жидком пластификаторе между молекулами парафина и препятствуют полному проявлению когезионных связей последними. Вследствие этого несколько меняются температуры плавления и затвердевания пластификатора и полуфабриката, а также структурно-механические свойства полуфабриката в твердом и жидком состояниях. Так, например, введение 12% стеарина и 3% олеина в состав пластификатора глиноземистого материала для горячего литья придает шликеру тиксотропность, в полтора раза понижает вязкость и на 20% уменьшает прочность отлитых заготовок. В отдельных случаях в состав пластификатора вводятся и другие добавки, например термореактивные смолы, служащие для повышения предела текучести и пластической вязкости структуры оформленных заготовок при повышенной температуре. Термореактивные вещества вводятся в количестве 10—20% от общего количества пластификатора.

Литьевые способы оформления изделий связаны с применением к расплавленному полуфабрикату давления. Малые величины пределов текучести и пластической вязкости расплавленного шликера позволяют отливать заготовки при незначительном механическом усилии. Такое усилии может сообщаться действием сил тяжести (литье в кокиль), центробежных сил (центробежное литье), давления поршня или сжатого воздуха (литье под давлением на шприц-машинах и специальных литьевых аппаратах).

Структурирование заготовки происходит при соприкосновении расплавленного шликера с холодной металлической формой или оправкой для намораживания.

Термопластическое формование производится при значительно больших деформирующих усилиях, так как при температуре несколько ниже точки плавления пластификатора предел текучести и пластическая вязкость намного выше, чем у расплавленного полуфабриката. При отверждении и охлаждении заготовки происходит уменьшение ее размеров (усадка), облегчающее извлечение из формы. Остывшая до комнатной температуры заготовка обладает очень большой механической прочностью (предел прочности при изгибе 60—180 кг/см²), позволяющей производить необходимую механическую обработку. Оформленная заготовка сохраняет термопластические свойства.

При подъеме температуры выше температуры плавления пластификатора предел текучести скачкообразно падает и заготовка расплывается под действием собственного веса. Для сохранения конфигурации заготовки при обжиге необходимо после оформления добиться увеличения предела текучести ее структуры в нагретом состоянии. Этого можно достигнуть либо частичным удалением пластификатора, либо изменением его свойств. Частичное или полное удаление пластификатора может производиться термообработкой в порошкообразной засыпке или на пористых подставках, отсасывающих пластификатор из заготовки при повышенной температуре. Достаточно удаления двух-трех процентов пластификатора, чтобы обеспечить структурно-механические характеристики, необходимые для сохранения формы заготовки при обжиге.

Изменение свойств пластификатора, содержащего термореактивные добавки, достигается термообработкой или радиационной обработкой.

9-2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЬЕВОГО ПОЛУФАБРИКАТА

Приготовление термопластичного литьевого полуфабриката производится в обогреваемых смесителях.

На рис. 9-1 приведена основная схема приготовления термопластичного литьевого шликера. Возможны также другие варианты схемы, отличающиеся совместным и раздельным проведением операций. Термопластичный литьевого полуфабрикат, как правило, готовится на основе предварительно синтезированной, полностью или почти полностью спеченной твердой керамической фазы. Шихта для синтеза — керамическая масса — может подготавливаться любым способом смешения.

При мокром помоле можно обжигать непосредственно коржи, полученные на фильтр-прессе. Однако, так как структура коржей неоднородна по химическому и гранулометрическому составу, при их обжиге получается материал, нестабильный по степени спекания и по химическому составу. Если шихта готовится сухим вибра-

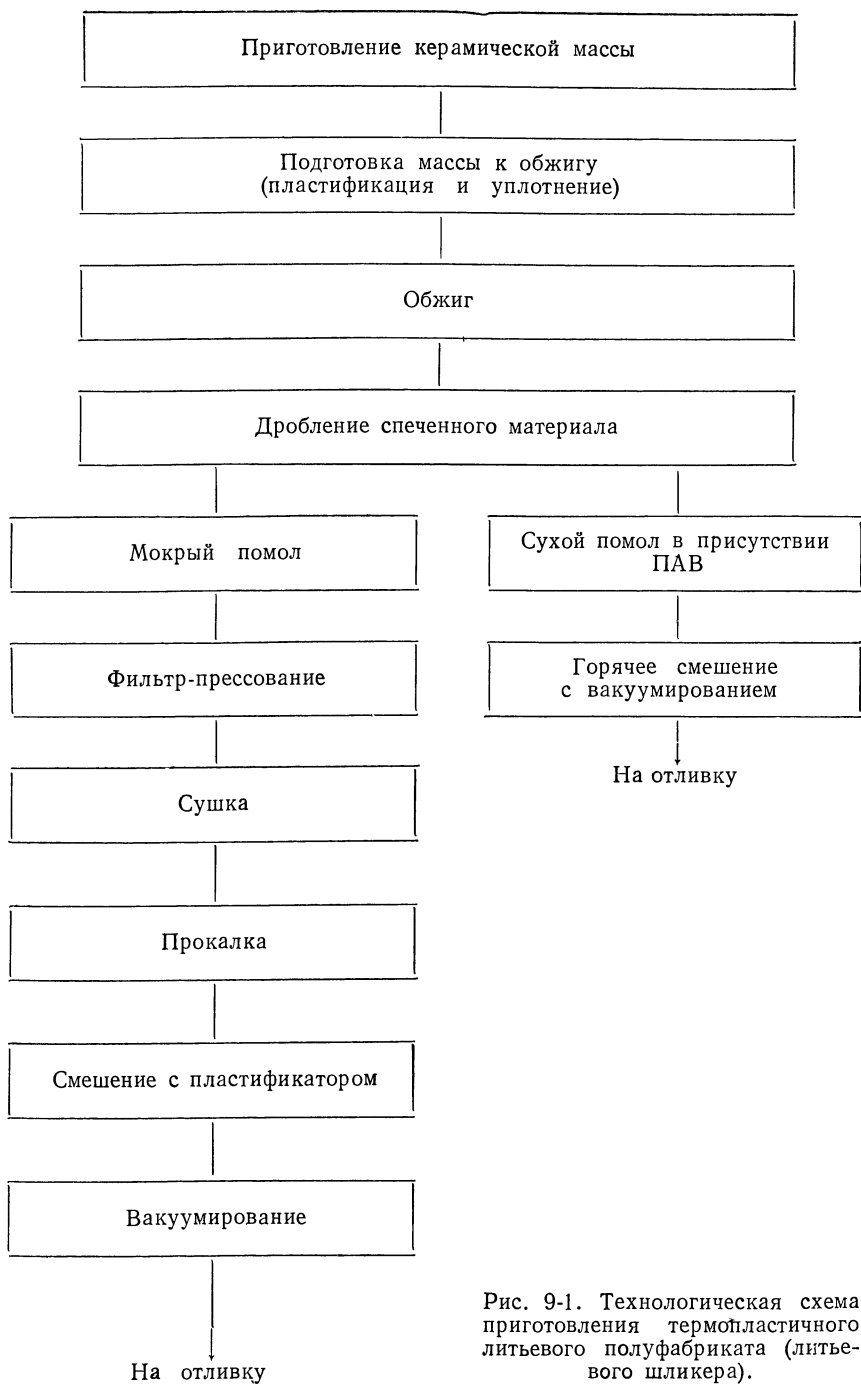


Рис. 9-1. Технологическая схема приготовления термопластичного литьевого полуфабриката (литьевого шликера).

ционным помолом или смешением на бегунах, обжиг сухого порошка также нецелесообразен, так как, несмотря на очень большую огнеую усадку, получается недостаточно плотный материал, требующий повышенного расхода пластификатора и имеющий большую усадку при окончательном обжиге. Поэтому для получения плотной и однородной твердой фазы массу до обжига необходимо подготавливать — усреднять и уплотнять. При приготовлении шихты мокрым помолом коржи лучше всего усреднять и уплотнять

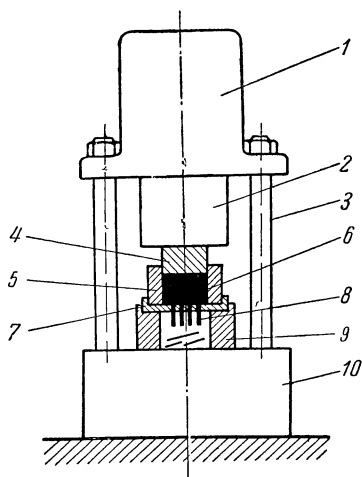


Рис. 9-2. Схема получения уплотненных стержневой массы на гидравлическом прессе.

1 — цилиндр пресса; 2 — плунжер; 3 — колонны; 4 — прессующий пуансон; 5 — матрица; 6 — пластифицированная масса; 7 — фильерная решетка; 8 — уплотненные стержни массы; 9 — установочное полукольцо; 10 — основание пресса.

в вакуумном прессе с продавливанием через многоканальный мундштук — фильерную решетку. Отформованная в виде тонких стержней масса после обжига легко измельчается.

Часто уплотнение проводят сухим прессованием пресспорошков на гидравлических или механических прессах. При мокром помоле массы этот способ невыгоден, так как связан с дополнительными операциями обезвоживания. При сухом помоле брикетирование пластифицированной массы допустимо, хотя также более рационально уплотнение ее в мундштучных многоканальных вакуумных прессах, так как измельчение тонких стерженьков массы, обожженной до полного спекания, происходит гораздо легче, чем измельчение спеченных крупных брикетов.

В случае невозможности использования вакуумного пресса тонкие стержни могут быть получены продавливанием на гидравлическом прессе массы, предварительно пластифицированной на однокатковых бегунах (рис. 9-2).

Обжиг уплотненной массы проводится в печах периодического или непрерывного действия. Возможен также обжиг в кипящем слое или во вращающихся печах. Спеченная масса подлежит измельчению и помолу. Куски коржей и брикеты, а также брак обжига предварительно дробятся, после чего поступают на мелкое измельчение на бегуны. Тонкие стержни, полученные продавливанием пластифицированной массы через решетку, сразу измельчаются на бегунах с решетчатым подом или в дезинтеграторе.

Окончательный помол проводится в ротационных мельницах сухого или мокрого помола либо в вибрационных мельницах. Сухой помол целесообразно проводить в присутствии поверхностно-активных веществ, ускоряющих помол и улучшающих смачивание пла-

стификатором продукта помол. Иногда совмещают окончательный помол и смешение с термопластичным пластификатором в мельнице горячего помола (рис. 9-3).

Наряду с ротационными шаровыми мельницами горячего помола применяются обогреваемые вибрационные шаровые мельницы, в которых также совмещаются процессы диспергирования твердой фазы, смешения ее с пластификатором и вакуумирования полученной системы. Недостатком мельниц горячего помола является

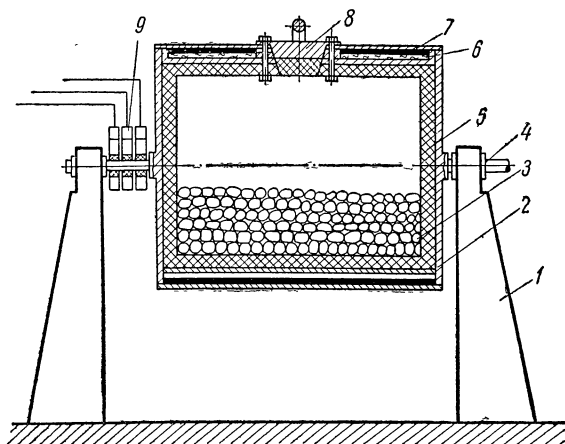


Рис. 9-3. Схема мельницы горячего помола для приготовления термопластичного литьевого полуфабриката.

1 — станина; 2 — барабан; 3 — загрузка; 4 — вал в подшипниках; 5 — керамическая футеровка; 6 — водяная рубашка; 7 — изолированный электронагреватель; 8 — люк с крышкой; 9 — коллектор.

трудность отделения шликера от мелющих тел. Более правильно весь помол проводить отдельно от последующих операций. После сухого помола в присутствии ПАВ смешение можно проводить в различных смесителях.

После смешения керамического порошка с пластификатором в шликере остаются воздушные включения. Особенно их много в высоковязких литьевых полуфабрикатах. Наличие воздушных включений увеличивает вязкость и уменьшает коэффициент упаковки и литейную способность шликеров. Воздушные пузырьки, попадая в заготовки, вызывают появление пористости, ухудшающей электрические характеристики готовых изделий. Для улучшения качества шликеры, предназначенные для изготовления ответственных изделий, подвергаются обезвоздушиванию с помощью вакуумной обработки при температуре 80—90° С и разрежении 740—760 мм рт. ст.

Вакуумирование может производиться в различных вакуумных устройствах. Наиболее простым является вакуумирование в про-

пеллерных мешалках. Несколько более сложны аппараты, состоящие из двух резервуаров — питающего и вакуумного. Во втором резервуаре вакуумируется шликер, перетекающий по перегородкам или разбрызгиваемый в виде дождя с помощью пропеллера (рис. 9-4).

Предложены также устройства для вакуумирования расплавленного полуфабриката при загрузке в аппарат для литья под давлением и непосредственно в этом аппарате. Однако они недо-

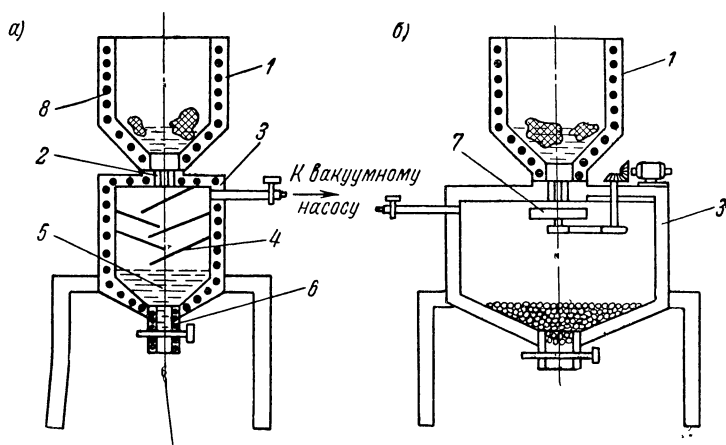


Рис. 9-4. Принципиальные схемы аппаратов для вакуумирования термопластичного литьевого полуфабриката: а — с отбором расплавленного полуфабриката; б — с отбором твердого гранулированного шликера.

1 — плавитель (питающий резервуар); 2 — фильерная решетка; 3 — вакуумный резервуар; 4 — перегородки; 5 — сборник шликера; 6 — кран; 7 — дисковый распылитель; 8 — обогрев.

статочно эффективны и усложняют технологический цикл. Наиболее хорошее обезвоздушивание достигается при совмещении вакуумирования с процессами приготовления полуфабриката в вакуумной мельнице горячего помола (рис. 9-3) и особенно в вибрационном смесителе без мелющих тел (см. рис. 8-2).

Наличие разнообразных видов движения загруженных материалов обеспечивает быстрое и тщательное перемешивание керамического порошка и пластификатора; интенсивное механическое воздействие уменьшает вязкость пластификатора и получаемого шликера, активизирует смесь и улучшает смачивание керамических частиц пластификатором. Постоянное перемешивание шликера создает условия для выхода пузырьков воздуха из шликера; уменьшение структурной вязкости расплавленного шликера под действием вибрации также облегчает удаление воздуха. Отсутствие мелющих тел позволяет легко удалять из смесителя готовый шликер.

9-3. ОСНОВНЫЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТЬЕВОГО ПОЛУФАБРИКАТА

Структурно-механические характеристики

Структурированные дисперсные суспензии литьевого полуфабриката с термопластичными органическими пластификаторами характеризуются двумя основными параметрами структуры — пластической вязкостью и предельным напряжением сдвига. Знание структурно-механических характеристик необходимо для выбора режима литья — температуры шликера, давления при отливке, времени заполнения формы и т. д. Вязкость является параметром, определяющим литейную способность и устойчивость шликера.

Величина вязкости расплавленного полуфабриката и его предельное напряжение сдвига определяют также поведение оформленных заготовок при повышенной температуре. Увеличение этих характеристик при частичном удалении пластификатора или при структурных превращениях пластификатора (под действием времени, температуры или радиации при наличии термореактивных добавок) позволяет обеспечить сохранение формы заготовок при обжиге в отсутствии засыпки.

Величина структурно-механических характеристик обуславливается свойствами твердой и жидкой фаз и их взаимодействием в дисперсной системе. Их можно регулировать количеством пластификатора, введением в его состав разжижающих, поверхностно-активных и термореактивных добавок, изменением технологии подготовки твердой фазы и приготовления полуфабриката.

Методы определения вязкости и предельного напряжения сдвига

На практике до недавнего времени для определения вязкости широко использовались методы определения относительной вязкости в термостатированном вискозиметре Энглера и реже метод падающих шариков. Эти методы весьма условны и неточны.

В настоящее время повсеместно внедряется метод измерения вязкости вращающимися цилиндрами, разработанный М. П. Волоровичем и Д. М. Толстым. Наиболее совершенным прибором для определения пластической вязкости и предельного напряжения сдвига, широко используемым при исследовании глин, пластичных керамических масс, смазочных масел, битумов и т. д. является ротационный вискозиметр типа РВ-8 системы М. П. Волоровича, позволяющий измерять вязкость в пределах от 5 до 10^7 пуаз (рис. 9-5).

Для определения структурно-механических свойств шликер помещается между коаксиальными цилиндрами, оканчивающимися полусферами. Внутренний цилиндр вращается в шариковых под-

шипниках при помощи ременной передачи, приводимой в движение подвешенными гири. Во время измерения цилиндры находятся в термостате.

Вязкость суспензии литьевого полуфабриката определяется по формуле

$$\eta = c \frac{G_0 - F}{N},$$

где G_0 — груз, вращающий цилиндр (сумма двух грузов, подвешенных на обоих нитях прибора);

F — сила трения в подшипниках, примерно соответствующая грузу 1—2 Г;

N — число оборотов цилиндра в 1 сек;

c — константа прибора.

С помощью этого прибора может быть найдено также предельное напряжение сдвига σ_m , рассчитываемое по формуле

$$\sigma_m = c_1 (G_1 - F),$$

где G_1 — минимальный груз, при котором начинается вращение внутреннего цилиндра;

c_1 — константа.

Изменение структурно-механических характеристик суспензии литьевого формовочного полуфабриката в зависимости от

Рис. 9-5. Принципиальная схема ротационного вискозиметра.

1 — наружный цилиндр; 2 — формовочный полуфабрикат; 3 — внутренний цилиндр; 4 — ось; 5 — блоки; 6 — грузы G .

температуры специфично для каждого шликера, хотя основная закономерность во всех случаях одинакова. Около температуры отвердевания имеет место резкое возрастание значений обеих структурно-механических характеристик.

Основным параметром, характеризующим структурно-механические свойства отвердевшего литьевого полуфабриката и взаимодействие твердой и жидкой фаз, является предел прочности при статическом изгибе, определяемый при 20° С. Величина предела прочности структурированной дисперсной системы полуфабриката значительно больше, чем у чистого пластификатора, поскольку адгезионные силы взаимодействия на границе минеральной и органической фаз значительно больше когезионных сил в отвердевшем пластификаторе.

Для различных шликеров пределы прочности при изгибе изменяются в значительном диапазоне в зависимости от состояния и свойств твердой поверхности, толщины прослоек пластификатора и дисперсности минеральной фазы. Для характеристики процесса пластического уплотнения структуры при отвердевании заготовки

существенное значение может иметь также пластическая вязкость структуры отвердевшей заготовки вблизи температуры затвердевания.

Технологические характеристики

Технологические свойства термопластичных литьевых шликеров характеризуются следующими основными параметрами: температурой плавления, скоростью затвердевания, литейной способностью, устойчивостью, коэффициентами огневой усадки, упаковки минеральной фазы и объемной литейной усадкой.

Технологические параметры полуфабриката зависят от соотношения, свойств и технологического процесса подготовки компонентов и процесса приготовления литьевого шликера. Они с достаточной полнотой характеризуют его пригодность для оформления соответствующих заготовок. Основные параметры являются отправными данными для конструирования рабочего инструмента, размера форм, системы охлаждения и т. д.

К технологическим параметрам полуфабриката примыкают характеристики процесса оформления заготовок и их качества: пористость, неравномерность упаковки, распределение содержания пластификатора.

Температура плавления определяется главным образом составом пластификатора. Она в значительной мере предопределяет выбор рабочих температур шликера и формы, а также режим начальной стадии термической обработки для удаления пластификатора.

Скорость затвердевания шликера зависит от скрытой теплоты плавления пластификатора, его теплоемкости и теплопроводности в жидком и твердом состояниях, а также теплоемкости и теплопроводности неорганической твердой фазы. На скорость затвердевания влияет также соотношение твердой и жидкой фаз, гранулометрический состав твердой фазы и структура дисперсной системы литьевого полуфабриката. При данных условиях скорость затвердевания предопределяет время выдержки в форме под давлением, а также режим непрерывного литья (скорость движения шликера, температуру, количество и скорость движения охлаждающей воды и размер поверхности охлаждения). Условно за скорость затвердевания литьевого шликера принимается время, необходимое для полного отверждения определенного объема нагретого до 90°C формовочного полуфабриката, охлаждаемого в специальных условиях.

Определение температуры и скорости затвердевания литьевого формовочного полуфабриката производится методом Жукова. Этот метод используется также для определения температуры затвердевания пластификатора и его термопластичных компонентов: парафина, церезина, воска и т. д. Расплавленный полуфабрикат заливается в металлический сосуд и закрывается крышкой с закрепленным в ней термометром. Заполненный сосуд помещается

в кипящую воду и выдерживается в ней до тех пор, пока температура шликера не достигнет 98°C . Затем сосуд переносится в ванну с водой, имеющей температуру 20°C . После охлаждения до 90°C включается секундомер и снимается зависимость температуры шликера от времени охлаждения. По мере охлаждения температура шликера непрерывно понижается вплоть до достижения температуры затвердевания.

В течение некоторого времени, необходимого для затвердевания всего шликера, температура остается постоянной. По завершении кристаллизации всего расплавленного пластификатора температура вновь понижается. По этой «площадке» на кривой зависимости температуры от времени охлаждения определяется температура и время затвердевания. Время охлаждения и время затвердевания расплавленного полуфабриката зависят от соотношения объемов сосуда с полуфабрикатом и охлаждающей воды. В исследованиях П. О. Грибовского объем сосуда — около 20 см^3 (19,5), а воды 500 см^3 .

Л и т е й н а я с п о с о б н о с т ь — комплексная характеристика вязкости и скорости затвердевания шликера, знание которой позволяет установить пригодность шликера для отливки изделий данной конфигурации. Определение литейной способности производится при помощи специального прибора — литевой формы с длинным тонким каналом, которую заполняют на установке для литья под давлением. Характеристикой литейной способности служит высота столба полуфабриката ΔH , поднявшегося по каналу прибора. Эта высота зависит от режима отливки и возрастает с увеличением давления и температуры, поэтому в качестве критерия литейной способности берется высота столба, поднявшегося при определенном режиме — давлении 2 атм , температуре шликера 65°C и температуре формы 20°C . Часто для сравнения литейных свойств шликеров пользуются только величиной вязкости.

У с т о й ч и в о с т ь — понятие, характеризующее стабильность структуры и свойств расплавленного литевого полуфабриката при длительной выдержке в нагретом состоянии. Большинство шликеров во время выдержки при повышенной температуре расслаивается на уплотненный высоковязкий слой с повышенным содержанием твердой фазы снизу и более легкий слой жидкого пластификатора сверху. Поэтому характеристикой устойчивости структуры суспензии расплавленного полуфабриката может служить *р а с с л а и в а е м о с т ь* Z , равная отношению объема пластификатора $V_{\text{пл}}$, отслоившегося после определенной выдержки (5 или 20 час) при температуре 100°C , к объему расплавленного полуфабриката $V_{\text{пф}}$:

$$Z = \frac{V_{\text{пл}}}{V_{\text{пф}}}.$$

Величина устойчивости, являющаяся функцией удельного веса и гранулометрического состава твердой фазы, вязкости жидкой фазы, поверхностного и объемного взаимодействия между твердой

и жидкой фазой, косвенно характеризует равномерность структуры и свойства партии отливаемых заготовок. С ростом дисперсности твердой фазы и ее концентрации устойчивость суспензии повышается.

Коэффициент огневой усадки необходим для расчета габаритных размеров литевых форм. Существует несколько способов определения величины огневой усадки. Наиболее удобно пользоваться коэффициентом полной усадки, равным отношению соответствующего размера камеры формы к размеру обожженной заготовки. В этом случае для расчета внутренней полости формы соответствующий размер заготовки умножается на коэффициент усадки.

В отличие от других видов формовочного полуфабриката, усадка которых зависит как от плотности упаковки исходных минеральных частиц, так и от объемных изменений, происходящих при структурных превращениях отдельных минеральных компонентов и реакциях между компонентами, в литевом полуфабрикате усадка определяется почти исключительно плотностью упаковки частиц твердой фазы. Только в редких случаях, когда для облегчения спекания часть компонентов вводится вне спека, или для облегчения дробления спека последний доводится не до полного спекания, имеет место дополнительная усадка за счет объемных превращений в твердой фазе. Возможные колебания усадки вследствие изменения степени обжига и тонины помола твердой фазы можно компенсировать изменением содержания пластификатора в полуфабрикате.

Коэффициент упаковки литевого полуфабриката характеризует степень заполнения минеральными частицами объема полуфабриката или отливки. Его определяют см. стр. 179.

Величина коэффициента упаковки зависит от количественного содержания пластификатора, определяемого, как было сказано, составом и свойствами твердой и жидкой фаз и технологией приготовления литевого полуфабриката. Коэффициент упаковки заготовки очень мало зависит от режима оформления, значительно меньше, чем величина объемной литейной усадки. Колебание коэффициента упаковки в заготовках, отлитых из одного и того же пластификатора при различных режимах, не превышает 1—2% даже при разных способах оформления.

Объемная усадка при охлаждении (литейная усадка) характеризует объемные превращения, происходящие при охлаждении и отверждении залитого в форму шликера и оформленной заготовки. Она происходит за счет термического расширения при неизменном агрегатном состоянии и за счет объемных превращений при изменении агрегатного состояния.

Полная объемная усадка от объема залитого шликера до объема твердой охлажденной заготовки происходит в три этапа: уменьшение объема при охлаждении горячего жидкого шликера до температуры начала кристаллизации, уменьшение объема при отверж-

дении заготовки при постоянной температуре и уменьшение объема при охлаждении отвердевшей заготовки.

На первом этапе усадка протекает главным образом за счет уменьшения объема жидкого пластификатора пропорционально температурному коэффициенту линейного расширения последнего, хотя имеет место частично также и уменьшение объема твердой фазы. Основная усадка происходит на втором этапе; она зависит от состава и строения пластификатора в жидком и твердом состояниях и от объемных изменений, происходящих при его кристаллизации. На третьем этапе усадка определяется термическими расширениями гетерогенной твердой структуры и зависит от температурных коэффициентов линейного расширения минеральной и органической фаз.

Общая литейная усадка проявляется в уменьшении наружного объема и в возникновении внутренней пористости. Частично усадка внешне может быть замаскирована пластической деформацией и пластическим уплотнением остывающей структуры отливки под действием давления расплавленного шликера. При таком уплотнении наружные размеры заготовки не изменяются, так как вновь поступающий в форму шликер заполняет образовавшиеся пространства около литника и, застывая, образует монолитное целое с первоначально отлитой заготовкой.

Наружная усадка является полезным фактором, так как облегчает извлечение затвердевших заготовок из формы. Наружная усадка должна учитываться при конструировании форм, так как наличие в форме конструктивных элементов, мешающих усадке, может привести к возникновению в отливке внутренних напряжений и к образованию трещин.

Усадочные раковины, пустоты и рыхлости, появляющиеся при усадке в теле отливки, остаются при обжиге и вызывают ухудшение электрических и механических свойств готовых изделий. Пластическое уплотнение заготовок при оформлении может ликвидировать возникновение внутренней пористости.

Полная объемная литейная усадка $U_{V,л}$ является характеристикой литейного полуфабриката. Она зависит главным образом от количества и состава пластификатора, коэффициентов его теплового расширения в твердом и жидком состояниях и объемных изменений при кристаллизации.

Вычисление полной объемной усадки производится по формуле

$$U_{V,л} = \frac{V_{ж} - V_{т}}{V_{ж}} \cdot 100 = \frac{V_{ж} - \frac{G_{ш}}{\gamma_{т}}}{V_{ж}} \cdot 100 [\%],$$

где $V_{ж}$ — объем расплавленного шликера, замеренный в специальном металлическом пикнометре;

$G_{ш}$ — вес шликера в пикнометре;

$\gamma_{т}$ — теоретический удельный вес отвердевшего полуфабриката, определяемый по методике измерения для керамических материалов.

Наружная литейная усадка и внутренняя усадка (пористость), являющиеся частями полной усадки, — характеристики не литевого полуфабриката, а процесса оформления заготовок, так как могут меняться в зависимости от параметров процесса — давления, скорости подачи шликера, температуры шликера и формы и т. д., от которых зависят условия пластического уплотнения и пластической деформации охлаждающейся заготовки.

Наружная усадка рассчитывается по формуле

$$U_n = \frac{V_{\phi} - V_{\text{заг}}}{V_{\phi}} \cdot 100 [\%],$$

где V_{ϕ} — объем формы;
 $V_{\text{заг}}$ — объем заготовки.

Внутренняя пористость заготовки, обусловленная процессами усадки, часто обозначаемая как внутренняя усадка, подсчитывается по формуле

$$P = \frac{V_{\text{заг}} - V_{\tau}}{V_{\text{заг}}} \cdot 100 = \frac{V_{\text{заг}} - \frac{G_{\text{заг}}}{\gamma_{\tau}}}{V_{\text{заг}}} \cdot 100 [\%],$$

где $G_{\text{заг}}$ — вес заготовки.

Понятие внутренней усадки неравноценно понятию пористости заготовки, поскольку образование пор может вызываться также другими причинами, например воздушными включениями, появляющимися при перекрытии воздушных каналов фонтанирующим шликером или вследствие турбулентного характера движения шликера в форме при высокой скорости заливки. С другой стороны, внутренняя усадка может быть компенсирована пластическим уплотнением отвердевшей заготовки и поступлением в форму новых порций шликера. Наружная усадка тоже зависит от процесса оформления, так как наружные размеры заготовки могут несколько увеличиваться вследствие пластической деформации отвердевшей, но еще теплой отливки.

Полная объемная литейная усадка может быть равна сумме наружной усадки и внутренней усадки (пористости) только при отсутствии объемных изменений формы при нагреве, пластической деформации и пластического уплотнения остывающей заготовки и поступления дополнительных порций шликера.

Во всех прочих случаях общая усадка равна сумме трех составляющих — наружной, внутренней и компенсированной усадок. В идеальном случае, при оптимальном выборе параметров процесса вся усадка может быть компенсирована: внутренняя — за счет пластического уплотнения, а наружная — за счет пластической деформации при уплотнении.

Неравномерность упаковки характеризует однородность структуры оформленных заготовок. Она определяется однородностью степени упаковки твердых частиц и однородностью содержания пластификатора в различных частях заготовки. Непостоянство коэффициентов упаковки в различных частях заготовки обуслови-

вается неодинаковостью прохождения усадки и пластического уплотнения отдельных частей заготовки при охлаждении. При большой неравномерности упаковки возможны деформация заготовки, растрескивание и неравномерность усадки при обжиге. Неравномерность упаковки характеризуется коэффициентом неравномерности R (см. стр. 180).

Неравномерность распределения пластификатора в заготовке вызвана тем, что в процессе отверждения заготовки происходит миграция пластификатора из внутренних частей заготовки в наружные, застывающие в первую очередь. При кристаллизации пластификатора объем его уменьшается, между частицами возникают микротрещины и поры, в которые диффундирует расплавленный пластификатор из еще неотвердевшей зоны. Распределение пластификатора характеризуется вторым коэффициентом неравномерности

$$R_{\text{пл}} = \frac{G_{\text{пл, макс}}}{G_{\text{пл, мин}}},$$

равным отношению максимального содержания пластификатора к минимальному.

9-4. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЬЕВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Общие замечания

Технологические характеристики литьевых шликеров с термопластичными органическими пластификаторами определяются свойствами керамического материала, составом и свойствами пластификатора, их количественным соотношением и технологией приготовления шликеров.

Свойства керамического материала — твердой фазы дисперсной системы полуфабриката — влияют на весь комплекс его структурно-механических и технологических характеристик.

Основное значение имеет степень обжига. В зависимости от полноты спекания минеральной фазы меняются ее удельный вес, структура и сорбционная способность. Наличие необожженных веществ с рыхлой структурой, сильно развитой поверхностью и гидратными или гидратирующими компонентами приводит к очень большому расходу пластификатора для получения шликера. При обжиге происходит уплотнение структуры и удаление гидратной и сорбированной воды. С увеличением степени обжига возрастает удельный вес и уменьшается развитие поверхности. Поверхность стабилизируется, «очерствляется», вследствие чего уменьшается количество пластификатора, необходимое для приготовления шликера.

На рис. 9-6 показано влияние температуры обжига стеатитового материала, измельченного мокрым помолот (данные П. О. Грибов-

ского), и перовскитового материала, измельченного сухим вибрационным помолом (данные Г. Н. Корсаковой), на его плотность и весовой процент пластификатора, требующийся для получения литьевого формовочного полуфабриката со стабильными характеристиками. При одном и том же содержании пластификатора применение более полно спеченного керамического материала уменьшает предельное напряжение сдвига и пластическую вязкость структуры расплавленного шликера и увеличивает его литейную способность. При этом снижается устойчивость шликера и огневая усадка отлитых заготовок при обжиге. Скорость отверждения и механическая прочность структуры отвердевшего полуфабриката изменяются специфично для каждого материала в соответствии с изменением его поверхностных свойств — основности, поверхностного потенциала и т. д.

Литьевой полуфабрикат лучше всего готовить из полностью спеченного и полностью синтезированного керамического материала. Массы на основе окислов и синтезированных соединений (титаната кальция, титаната бария и т. д.) могут готовиться без полного спекания материала, но в них не должно быть свободных окислов щелочноземельных металлов, которые резко ухудшают смачиваемость твердой фазы пластификатором.

Влияние дисперсности и гранулометрического состава твердой фазы

Дисперсность и гранулометрический состав твердой фазы литьевого полуфабриката также существенно влияют на процесс образования, структурно-механические и технологические характеристики шликера.

В зависимости от характера помола меняются гранулометрический состав и форма частиц, а также физическое и термодинамическое состояние поверхности твердых частиц, определяемое в первую очередь наличием на ней соответствующих адсорбционных слоев: при мокром помоле — гидратных, при помоле в присутствии ПАВ — слоев из их молекул. Каждый из этих факторов существенно влияет на образование, структуру и свойства шликера.

При помоле в ротационных мельницах увеличение дисперсности вызывает повышение количества пластификатора, необходимого

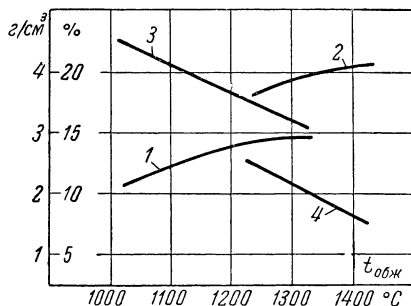


Рис. 9-6. Зависимости плотности стеатитового (1) и перовскитового (2) материалов и количества пластификатора, необходимого для получения шликера одинаковой вязкости из стеатитового (3) и перовскитового (4) материалов, от температуры обжига.

для приготовления шликера. При помоле в вибромельницах с возрастанием дисперсности количество пластификатора уменьшается.

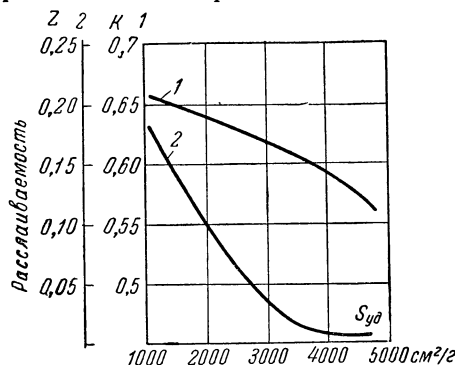


Рис. 9-7. Зависимость коэффициента упаковки (1) и расслаиваемости (2) термопластичного литьевого полуфабриката от удельной поверхности твердой фазы (массы).

ной поверхности в зависимости от гранулометрического состава и формы частиц устойчивость, пластическая вязкость, литейная способность могут сильно меняться.

Литейная способность шликера зависит от процентного содержания частиц размером более 60 $мк$ (при одной и той же удельной поверхности). Еще более заметно уменьшение устойчивости шликера по мере роста содержания крупной фракции. Наличие в составе порошка большего количества крупных частиц размером свыше 60 $мк$ может привести к полной потере текучести. Таким образом, как очень большая дисперсность, так и наличие крупных частиц вызывают ухудшение технологических характеристик литьевых шликеров.

Наилучшие технологические свойства у порошков, полученных при сухом вибропомоле или при вибропомоле в присутствии ПАВ. Очень большое значение

Однако при очень высокой дисперсности твердой фазы ухудшаются условия удаления пластификатора, в особенности из крупных заготовок. Во всех случаях с ростом дисперсности улучшается устойчивость литьевого формовочного полуфабриката, так как расслаиваемость понижается (рис. 9-7).

Структурно-механические свойства полуфабриката также зависят от удельной поверхности массы (рис. 9-8). Дисперсность полностью не определяет свойства порошка.

При одной и той же удель-

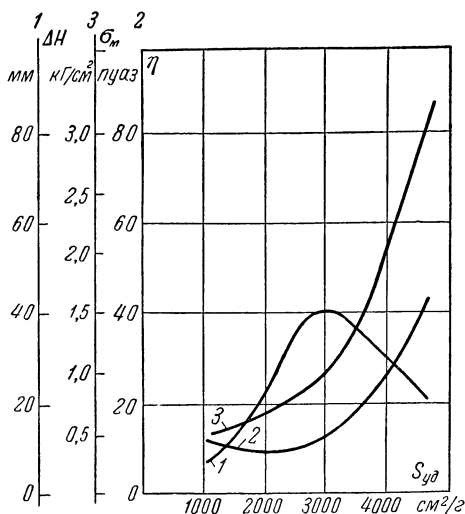


Рис. 9-8. Зависимость литейной способности (1), вязкости (2) и предельного напряжения сдвига (3) термопластичного литьевого полуфабриката от удельной поверхности твердой фазы (массы).

имеет состояние поверхности твердой фазы. При мокром помоле и помоле в присутствии поверхностно-активных веществ на частицах сорбируются сольватные или гидратные оболочки, изменяющие условия взаимодействия твердой поверхности с пластификатором.

Даже при сухом помоле частично происходит образование гидратных слоев. Вновь возникающая при диспергировании поверхность обладает большой поверхностной энергией, вследствие чего на ней сорбируются находящиеся в воздухе пары воды. Прочность связи молекул воды в гидратных оболочках с минеральной поверхностью очень велика. Даже сушкой при $500\text{--}700^\circ\text{C}$ невозможно полностью удалить сорбированную воду. Наличие гидратных оболочек делает невозможным непосредственное смачивание твердых частиц неполярным органическим пластификатором. Гидратные оболочки увеличивают кажущийся размер частиц на двойную толщину сорбированного слоя, вследствие чего увеличивается поверхность раздела твердой и жидкой фаз и количество находящегося на ней пластификатора. Еще больше увеличивается расход пластификатора вследствие того, что гидратные оболочки препятствуют возникновению водородных связей между парафиновыми углеводородами пластификатора и атомами кислорода, находящимися в кристаллической решетке на поверхности твердых частиц.

Расход пластификатора зависит от содержания воды в керамическом порошке. При влажности 1% и выше получить текучий шликер вообще невозможно. Образование гидратных оболочек может быть предотвращено гидрофобизацией поверхности твердых частиц при помоле в присутствии поверхностно-активных веществ, содержащих гидрофобные радикалы. Поверхностно-активные вещества, состоящие из полярного радикала и неполярной углеводородной цепи, сорбируются полярными радикалами на минеральной поверхности, а неполярными обращены наружу, покрывая частицы «панцирем» углеводородных цепей. Гидрофобизированная поверхность твердых частиц самопроизвольно водой не смачивается и не сорбирует пары воды из воздуха. При смешении с пластификатором ожиренная поверхность легко смачивается неполярными молекулами парафиновых углеводородов.

В табл. 9-1 показано влияние среды при вибрационном помоле на процесс образования литьевого полуфабриката. Характеристикой служит количество пластификатора, необходимое для получения полуфабриката с одинаковой пластической вязкостью.

При одном и том же содержании пластификатора полуфабрикат на гидрофобизированном порошке имеет лучшую литейную способность и устойчивость, чем приготовленный на порошке, полученном сухим вибропомолом без ПАВ. Сравнение с порошком, полученным мокрым помолом, невозможно, потому что при введении равного количества пластификатора из него нельзя получить шликер. При приготовлении полуфабриката из порошка, полученного мокрым помолом, введение гидрофобизирующего ПАВ в состав пластификатора не оказывает такого же действия, как введение его при

сухом вибропомоле. Сорбированные гидратные оболочки не могут избирательно смачиваться гидрофобизирующим ПАВ с образованием такой же прочной связи, как при смачивании минеральной

Таблица 9-1

Зависимость количества пластификатора, необходимого для получения полуфабриката с одинаковой пластической вязкостью, от среды при вибропомоле

Масса и пластификатор	Среда при помол	Требуемое количество пластификатора, вес. %	Удельная поверхность по ПСХ-2, см ² /г	Примечание
Титанат бария	Вода	9,5	6900	После 4 час сушки при 300 °С
Пластификатор:	Воздух (сухой помол)	7,5	7060	
парафин 78% церезин 10% воск 12%	Воздух + фосфатиды (0,1%)	6,5	7290	
Титанат кальция	Вода	11	4200	После 4 час сушки при 300 °С
Пластификатор:	Воздух (сухой без ПАВ)	9	3900	
парафин 87% воск 13%	Воздух + фосфатиды (0,1%)	7,6	6300	
Клиноэластатит	Вода	16	4150	После 4 час сушки при 300 °С
Пластификатор:	Воздух (сухой без ПАВ)	11	5200	
парафин 92% церезин 4%	Воздух + олеиновая кислота (0,1%)	9,5	6400	

поверхности. Поэтому прочность отвердевшей структуры полуфабриката на основе массы мокрого помола меньше, чем у полуфабриката, приготовленного на массе, полученной сухим вибрационным помолом.

Влияние состава и свойств пластификатора

Второй группой факторов, определяющих технологические и структурно-механические свойства литьевого полуфабриката, являются свойства органического пластификатора — дисперсионной среды структурированной суспензии.

Основным компонентом термопластичных пластификаторов литевых шликеров является парафин. За границей в качестве основного компонента часто применяются полимеризационные виниловые смолы и феноло-формальдегидные поликонденсационные смолы.

В зависимости от природы керамического материала, параметров кристаллической решетки, полярности и заряда поверхности твердых частиц свойства парафинового пластификатора модифицируются добавлением поверхностно-активных веществ и разбавителей. Основная цель их добавления — улучшение смачивания минеральной поверхности пластификатором и уменьшение вязкости расплавленного полуфабриката. Обе цели могут быть достигнуты добавлением гетерополярного вещества, содержащего одну или несколько неполярных углеводородных групп и полярную группу, расположенную в середине молекулы (пчелиный воск, фосфатиды) или на ее конце (жирные кислоты).

Для покрытия всей поверхности достаточно очень малого количества ПАВ — порядка 0,1% от веса керамического материала или 1% от веса пластификатора. Введение ПАВ в количестве, достаточном для смачивания всей поверхности, не обеспечивает уменьшения пластической вязкости расплавленного шликера. При введении в 5—10 раз большего количества ПАВ полярные органические молекулы введенного вещества действуют как разбавители, снижая структурную вязкость расплавленного пластификатора. Наличие углеводородных цепочек в молекуле ПАВ обеспечивает его совместимость с парафином. Наличие полярных групп уменьшает силы взаимодействия между молекулами парафина, расположенными по обе стороны молекулы ПАВ, вследствие чего уменьшаются пластическая вязкость и предельное напряжение сдвига пластификатора.

Практически наибольшее разжижающее действие достигается при введении полярной добавки в количестве 4—14% от веса пластификатора. Дальнейшее повышение их содержания уже не уменьшает, а увеличивает структурную вязкость пластификатора вследствие взаимодействия между молекулами добавки. Разжижающее действие каждой добавки специфично. В разных полуфабрикатах наибольшее разжижение может быть достигнуто введением в состав пластификатора 3—7% олеиновой кислоты, 11—16% пчелиного воска, 10—15% стеарина. Соответственно в зависимости от содержания полярных добавок меняется литейная способность (текучесть) шликера (рис. 9-9), температура плавления, эластические и пластические свойства полуфабриката в расплавленном и твердом состояниях. В ряде случаев целесообразно введение нескольких

полярных добавок, совместное действие которых значительно улучшает технологические характеристики полуфабриката.

Разжижающее действие полярных добавок меняется в зависимости от характера минеральной фазы. Так, для силикатов магния оптимальными являются добавки жирных кислот, для титанатовых соединений — сложных эфиров и восков, для глиноземистых материалов — стеарина и окисленных нефтепродуктов.

Изменение структурно-механических и технологических характеристик литьевых полуфабрикатов и отлитых заготовок может быть достигнуто введением в состав пластификатора термореактивных веществ и веществ,

вступающих в химическое взаимодействие с другими компонентами пластификаторов или с керамическим материалом.

Наличие этих добавок приводит к увеличению во времени пластической вязкости и предельного напряжения сдвига вследствие возникновения прочных конденсационных связей. Интенсивность образования конденсационных связей и скорость возрастания прочностных характеристик структуры полу-

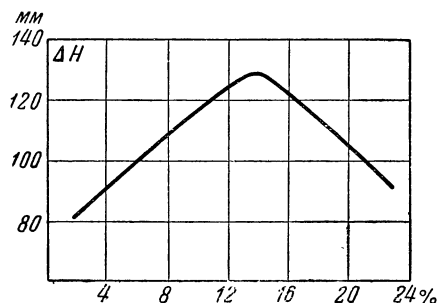


Рис. 9-9. Зависимость литейной способности термопластичного литевого полуфабриката титаната бария от содержания воска в пластификаторе.

фабриката увеличивается с ростом температуры.

Пластификаторы с термореактивными добавками используются для сообщения отлитым заготовкам стойкости при температурах, превышающих точку плавления пластификатора. Благодаря повышению предельного напряжения сдвига при термообработке заготовка при плавлении пластификатора сохраняет форму, а не растекается под действием собственного веса. Это позволяет осуществить однократный обжиг заготовок без предварительного удаления части пластификатора в засыпке.

Возникновение конденсационных связей в пластификаторе меняет литейные свойства полуфабриката. Делается невозможным длительное хранение приготовленного литевого полуфабриката и переплавка бракованных отливок.

Все компоненты пластификатора для совместимости с парафином должны содержать крупные неполярные углеводородные группы. Наличие в составе пластификатора примесей, не содержащих таких групп, приводит к резкому ухудшению технологических характеристик. Наиболее несовместимой примесью является вода. Присутствие одного процента воды не позволяет получить подвижный литевой шликер с термопластичными пластификаторами. При меньшем содержании воды получить шликер возможно, но резко возрастает требуемое количество пластификатора.

Соотношение твердой и жидкой фаз

В зависимости от количественного соотношения фаз в литевом полуфабрикате меняется комплекс его структурно-механических и технологических характеристик. С ростом содержания пластификатора уменьшается коэффициент упаковки, устойчивость, пластическая вязкость и предельное напряжение сдвига полуфабриката, а литейная способность и огневая усадка увеличиваются.

На рис. 9-10 приведена зависимость технологических параметров литьевого полуфабриката от объемного содержания пластифи-

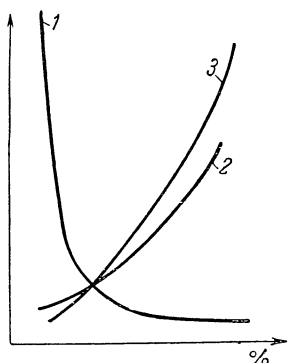


Рис. 9-10. Зависимость технологических характеристик термопластичного литьевого полуфабриката: вязкости (1), растворимости (2) и литейной способности (3) от объемного содержания пластификатора.

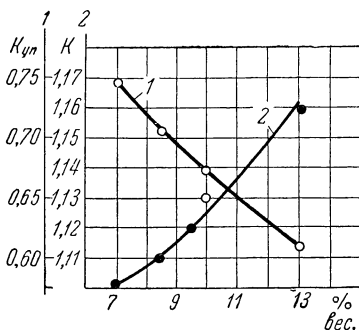


Рис. 9-11. Зависимость коэффициентов упаковки (1) и огневой усадки (2) заготовок из термопластичного литьевого полуфабриката от весового содержания пластификатора.

катора. Изменение количества пластификатора является основным способом корректировки свойств полуфабриката.

Изменением содержания пластификатора производится также корректировка огневой усадки, что позволяет получить изделия с высокой степенью точности размеров. Для практической корректировки усадки посредством изменения содержания пластификатора можно пользоваться графической зависимостью усадки от содержания пластификатора (рис. 9-11). Эта зависимость не действительна, если при окончательном обжиге происходит дополнительное уплотнение и дополнительная усадка керамического материала за счет структурных превращений при обжиге.

Корректировка усадки изменением содержания пластификатора может производиться в сравнительно узких пределах, чтобы избежать ухудшения технологических характеристик полуфабриката. Выбор содержания пластификатора должен вестись главным образом в зависимости от необходимой для оформления данной заготовки

литейной способности. При этом содержание пластификатора выбирается минимально возможным, чтобы избежать расслоения шликера в литейной установке.

Влияние технологии приготовления литейного полуфабриката

Последнюю группу факторов, определяющих структурно-механические и технологические свойства шликеров, составляют параметры технологического процесса их приготовления. Сюда относятся факторы, характеризующие

подготовку керамического порошка и пластификатора непосредственно перед смешением, способ смешения, режим гомогенизации и обезвоздушивания шликера и используемое для этой цели оборудование.

Для того чтобы получить шликер с минимальным содержанием пластификатора, необходимо, чтобы вся поверхность керамических частиц была им смочена, а сорбированный на поверхности частиц воздух полностью удален. Если частицы покрыты гидратными оболочками, они плохо смачиваются пластификатором. Как указывалось выше, при приготовлении керамического порошка мокрым помолом поверхность твердых частиц всегда покрыта структурированными гидратными оболочками. Для удаления сорбированной воды необходима длительная высокотемпературная сушка (прокалка). Температура и длительность сушки специфичны для каждого ма-

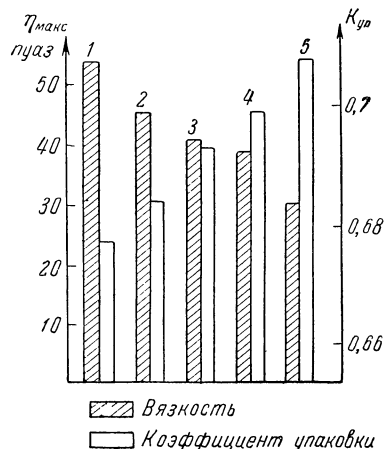


Рис. 9-12. Влияние способа смешения твердой фазы (массы) и термопластичного пластификатора на вязкость и коэффициент упаковки литейного полуфабриката (по Г. Н. Корсаковой).

1 — ручное смешение; 2 — смешение в пропеллерной мешалке без вакуумирования; 3 — то же, с вакуумированием; 4 — смешение в вибросмесителе (без вакуумирования); 5 — смешение в вибровакуум-смесителе (с вакуумированием).

териала и зависят от степени его спекания и гидрофильности поверхности. При применении массы, полученной сухим вибрационным помолом или помолом в присутствии поверхностно-активных веществ, специальная сушка не требуется и достаточен прогрев в течение нескольких часов при температуре 80—100° С (время прогрева зависит от объема прогреваемого материала). До такой же температуры должен быть подогрет и пластификатор.

Смешение также должно проводиться при высокой температуре. Нагрев вызывает понижение вязкости пластификатора и повышение энергии системы и этим способствует улучшению смачивания. При повышении температуры вводимых компонентов вязкость шликера понижается. Однако перегрев пластификатора свыше 100° С вызы-

вает испарение наиболее летучих компонентов его, что ведет к повышению вязкости шликера и опасно в пожарном отношении.

Для хорошего смещения и разжижения шликера необходимо энергичное побуждение (механическая активация) смеси. Наличие в системе ПАВ может обеспечить хорошее смачивание и при отсутствии механического побуждения, однако механическое воздействие и в этом случае улучшает смачивание и способствует увеличению коэффициента упаковки и уменьшению вязкости шликера (рис. 9-12). Вакуумирование шликера еще больше уменьшает вязкость и повышает коэффициент упаковки литейного полуфабриката. Время смещения также влияет на структурные и реологические характеристики шликера. Особенно заметно это влияние при использовании мельницы горячего смещения, так как в зависимости от времени дисперсность твердой фазы меняется.

9-5. ГОРЯЧЕЕ ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Общие замечания

Литье под давлением является основным способом оформления изделий из термопластичного литейного полуфабриката. Основной особенностью этого способа является то, что заполнение формы шликером и отвердевание шликера в форме происходит под давлением. Точные размеры форм, а также повышенное давление при литье и отвердевании позволяют получить плотные, точные по размерам заготовки необходимой конфигурации.

Для литья используется аппаратура двух типов. За рубежом литье производится на поршневых литейных машинах типа ш п р и ц г у с с м а ш и н, используемых обычно для литья пластмасс и сплавов цветных металлов.

В СССР основным литейным оборудованием являются л и т е й н ы е м а ш и н ы, сконструированные П. О. Грибовским, в которых давление на шликер подается с помощью сжатого воздуха (рис. 9-13).

Литейная машина состоит из термостатированного бачка 1, снабженного масляной или водяной рубашкой, в которую помещены электрические нагреватели. В бачок заливается расплавленный откавакумированный шликер. Сверху бачок закрыт плитой 2, в которой имеются отверстия для загрузки полуфабриката, воздухопровода 7 и шликеропровода 6, по которому шликер из бачка поступает в форму 5. На рабочей плите имеется приспособление для крепления формы, а также устройство для перемешивания шликера в бачке. Температура шликера в бачке устанавливается в зависимости от свойств шликера и конфигурации отливаемой заготовки и поддерживается постоянной при помощи терморегулятора.

Процесс отливки производится следующим образом. На крышку литейной машины ставится форма для литья под давлением таким образом, что литниковое отверстие в форме совпадает с выходным отверстием обогреваемого шликеропровода (питающего устройства),

и закрепляется с помощью механического или пневматического прижимного приспособления 3. Через воздухопровод в бачок подается сжатый воздух, давящий на поверхность расплавленного шликера. Под его давлением шликер поднимается по шликеропроводу и заполняет форму. Выдержка под давлением производится до тех пор, пока заготовка полностью не отвердеет. Затем давление

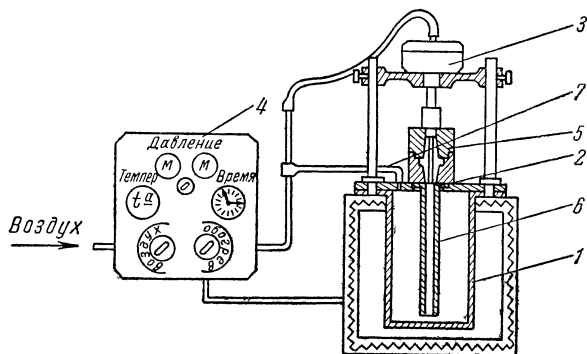


Рис. 9-13. Схема установки для горячего литья под давлением.

1 — термостатированный бачок; 2 — плита; 3 — пневматический прижим; 4 — пульт управления; 5 — форма; 6 — шликеропровод; 7 — воздухопровод.

снимается, и шликер из питающего устройства возвращается обратно в бачок. После этого форма снимается, разбирается и из нее извлекается заготовка.

Имеется большое количество различных пневматических литейных машин, отличающихся конструкцией питающего и прижимного устройств и т. д.

Основные факторы структурообразования при горячем литье под давлением

Процесс структурообразования заготовок при отливке и их качество характеризуются двумя основными параметрами: пористостью (внутренней усадкой) и неравномерностью структуры, которая вычисляется как отношение содержания пластификатора и отношение коэффициентов упаковки твердых частиц в различных частях заготовки.

Наряду с ними определяются средняя плотность заготовки (средний коэффициент упаковки) и наружная усадка при литье. Структура заготовок, оформляемых горячим литьем под давлением, определяется тремя группами факторов — свойствами литейного полуфабриката, режимом литья и конструкцией формы.

Основные свойства литейного полуфабриката, их влияние на ход процесса отливки и качество готовых заготовок уже были рассмотрены достаточно подробно.

Режимы процесса оформления также существенно влияют на качество отлитых заготовок. Основными параметрами процесса горячего литья под давлением являются:

- 1) давление при отливке и отвердевании;
 - 2) температура заливаемого шликера;
 - 3) температура формы;
 - 4) линейная скорость заполнения формы расплавленным формочным полуфабрикатом;
 - 5) направление охлаждения оформляемой заготовки в форме;
 - 6) время выдержки заготовки под давлением.
- Рассмотрим каждый из этих параметров подробнее.

Влияние давления при отливке и отвердевании

Давление при отливке влияет на скорость движения шликера в шликеропроводе и форме, время заполнения формы и характер структурообразования заготовки.

Величина давления при отливке зависит от вязкости и литейной способности расплавленного литейного полуфабриката. При мало-вязких шликерах высокое давление при заливке может вызвать слишком большую скорость заливки, ведущую к дефективности структурообразования. Повышенное давление требуется только для литья высоковязких шликеров с большим предельным напряжением сдвига, а также тонкостенных заготовок.

Повышение давления после заливки при выдержке во время отвердевания заготовок способствует увеличению плотности структуры и уменьшению пористости.

При отвердевании заготовок в случае отсутствия внешнего давления происходит кристаллизация парафинового пластификатора, сопровождаемая уменьшением его объема. При этом в теле отливки возникает мелкая рассеянная пористость. При приложении давления расплавленного шликера во время отвердевания заготовки пластичная структура застывающего полуфабриката течет, происходит перераспределение и уплотнение полуфабриката и пластификатора. В результате полуфабрикат заполняет поры, образовавшиеся при кристаллизации пластификатора, и заготовка получается более плотной. Компенсация внутренней усадки новыми порциями шликера происходит фактически не посредством проникновения расплавленного шликера в поры заготовки, а за счет заполнения

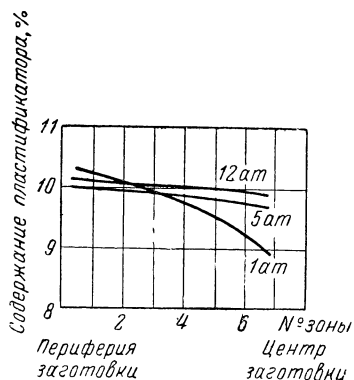


Рис. 9-14. Распределение содержания пластификатора в различных зонах отвердевшей заготовки в зависимости от давления при отвердевании (по Е. Г. Смажеской).

формы со стороны литника. При отвердевании заготовки происходит некоторое перераспределение пластификатора внутри заготовки. Повышение содержания пластификатора на периферии заготовки (рис. 9-14) по сравнению с содержанием пластификатора в центральной части, а также в исходном шликере, показывает наличие при отвердевании заготовки некоторой диффузионной миграции пластификатора из расплавленного слоя в твердеющий. Как видно из рис. 9-14, с повышением давления неравномерность содержания пластификатора несколько уменьшается вследствие уплотнения заготовки.

Влияние температуры шликера

Температура литьевого формовочного полуфабриката в значительной степени определяет его литейные свойства: вязкость, устойчивость к расслоению, характер движения в шликеропроводе и

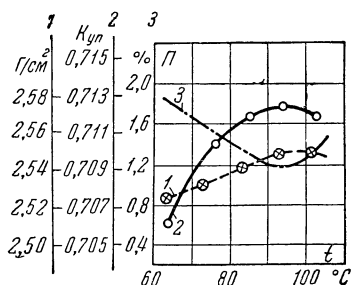


Рис. 9-15. Зависимость объемного веса (1), коэффициента упаковки (2) и пористости (3) отлитых заготовок от температуры шликера (по Е. Г. Смажеской).

форме, время затвердевания и другие технологические параметры. Существенное влияние имеет температура шликера также на качество оформленных заготовок. Повышение температуры увеличивает объемный вес и коэффициент упаковки и уменьшает внутреннюю пористость отлитых заготовок (рис. 9-15).

Увеличение плотности заготовки по мере роста температуры шликера обуславливается различным характером отвердевания заготовок из горячего и холодного (теплого) шликера. При большом перепаде температур прилегающий к форме слой шликера быстро твердеет, образуя тонкую кор-

ку. Пока температура корки близка к температуре плавления пластификатора, структура корки обладает высокой пластичностью. Если давление, передаваемое на отвердевшую корку через соседний высокоподвижный слой расплавленного пластификатора, достаточно велико, образовавшийся слой корки быстро деформируется и уплотняется. При пластическом течении структуры заполняются образовавшиеся во время охлаждения поры.

Полученная затвердевшая корка может рассматриваться как форма для следующего отвердевающегося слоя, в котором процесс структурообразования развивается аналогично структурообразованию первого слоя.

При малом перепаде температур шликера и формы послойность отвердевания менее выражена. Когда перепад близок к нулю и температура шликера близка к температуре затвердевания, происходит почти одновременное отвердевание всей заготовки. В этом

случае пластическая деформация сильно затрудняется, так как давление со стороны шликера накладывается не на всю поверхность тонких слоев остывающей заготовки, а через узкое сечение литника на весь объем затвердевшей структуры. Значительно меньшее суммарное давление (равное произведению площади сечения литника на давление при выдержке), конечно, не может оказать такого же уплотняющего воздействия на всю структуру заготовки, какое оказывается на тонкие слои структуры значительно большим давлением, равным произведению удельного давления на поверхность всего затвердевающего слоя.

При температуре шликера 60—70° С затвердевающие слои деформируются труднее, чем при горячем шликере, так как значительная часть приложенного на шликер давления теряется из-за большей вязкости на внутреннее трение и трение о стенки. Наоборот, горячий шликер постоянно оказывает на соседние отвердевающие слои заготовки пластифицирующее и уплотняющее действие. В последний момент отвердевания заготовки горячий шликер, подаваемый под высоким давлением, заполняет центральный канал в отливке, образовавшийся вследствие усадки и миграции пластификатора.

Если дополнительной подачи шликера нет, в центре заготовки образуется пустота или неуплотненный рыхлый слой. Недостаточно горячий шликер плохо течет и не может обеспечить заполнение центрального канала и уплотнение образовавшейся на его месте структуры. Поэтому для получения хорошо уплотненной заготовки необходимо употреблять горячий шликер с температурой 80—100° С. Окончательный выбор температуры шликера зависит от размера и конфигурации заготовки. Наиболее горячий шликер должен применяться для оформления высоких тонкостенных изделий, так как при холодном происхождении недолив, образуются «жмотины» и другие дефекты.

Влияние температуры формы

Температура литейной формы также выбирается в зависимости от конфигурации отливаемой заготовки. При сплошных деталях простой конфигурации для повышения плотности структуры, скорости охлаждения и затвердевания отливок желательна низкая температура формы (до 10° С). Более высокая температура формы (до 15—25° С) необходима при отливке сложных тонкостенных изделий, так как в холодных формах может наступить преждевременное затвердевание шликера в узких сечениях, вследствие чего шликер не доходит до отдаленных частей формы. При этом затрудняется и эффективное пластическое уплотнение удаленных частей заготовки. Повышенная температура формы (до 20—25° С) необходима и тогда, когда в конструкции формы имеются элементы (пуансоны, штыри), препятствующие усадке.

При повышении температуры формы плотность структуры уменьшается и возрастает внутренняя пористость (рис. 9-16).

Уменьшение объемного веса, а следовательно, и коэффициента упаковки заготовок, отлитых при повышенной температуре формы, можно объяснить тем, что в более теплой форме шликер застывает медленнее и в более толстом слое. Вследствие этого затрудняется пластическое уплотнение затвердевшей структуры отливки и заполнение в ней внутренних раковин и рыхлостей. Повышение плотности и уменьшение внутренней пористости с ростом температуры формы у заготовок, оформляемых из наиболее холодного

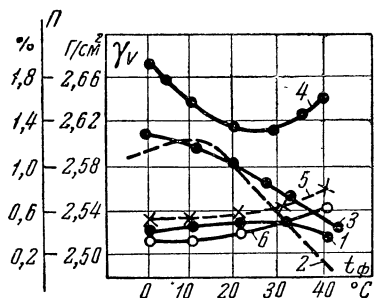


Рис. 9-16. Зависимость объемного веса и пористости заготовок, отлитых при различных режимах, от температуры формы (по Е. Г. Смажеской).

Режим I: объемный вес (1) и пористость (4) заготовок, отлитых при давлении 1 ат, температуре шликера 60° С, скорости заполнения 25 см³/сек и времени выдержки 20 сек.

Режим II: объемный вес (2) и пористость (5) заготовок, отлитых при давлении 5 ат, температуре шликера 85° С, скорости заполнения 100 см³/сек и времени выдержки под давлением 70 сек.

Режим III: Объемный вес (3) и пористость (6) заготовок, отлитых при давлении 15 ат, температуре шликера 100° С, скорости заполнения 200 см³/сек, времени выдержки под давлением 150 сек.

однородными, с уменьшенной прочностью.

В заготовках, отлитых при большом перепаде температур шликера и формы, содержание пластификатора в центре примерно на 9% меньше, чем на периферии, в то время как в заготовках, отлитых при малом перепаде температур, колебание содержания пластификатора доходит до 15%. Одновременно уменьшается плотность и коэффициент упаковки отлитых заготовок, а также электрическая и механическая прочность готовых изделий.

Температура формы определяет также производительность труда. В теплой форме отливки особенно большого объема остывают медленно, вследствие чего производительность очень мала.

шликера, подаваемого с малой скоростью при пониженном давлении (режим I), объясняется тем, что при очень холодной форме шликер, попадая на стенку, застывает мгновенно, раньше, чем делается возможным пластическое уплотнение со стороны новых порций поступающего шликера.

В зависимости от перепада температур меняется характер роста кристаллов пластификатора. При очень холодной форме и горячем шликере кристаллизация пластификатора происходит быстро, поэтому в поверхностных слоях образуются мелкие кристаллы, обуславливающие повышенную механическую прочность структуры отвердевшей заготовки.

При отливке заготовок из сравнительно холодного шликера в теплую форму кристаллы растут медленно и успевают вырасти до больших размеров, питаясь за счет миграции пластификатора из внутренней части заготовки. В результате заготовки получаются неоднородными и малой механической прочностью.

Влияние скорости движения шликера

Время заполнения формы шликером определяется ее объемом и скоростью впуска в нее шликера, которая регулируется величиной приложенного к шликеру давления. Скорость движения шликера зависит также от сечения литникового канала, температуры и вязкости шликера.

Скорость заполнения формы можно характеризовать двумя параметрами: объемной скоростью заполнения — количеством шликера, поступающего в форму в единицу времени, и линейной скоростью струи шликера — скоростью движения шликера в литниковом канале и наиболее узких сечениях формы.

Зависимость линейной и объемной скоростей заполнения формы от давления на шликер приведена на рис. 9-17 и 9-18.

Для сохранения подвижности шликера и проникновения его во все части формы желательна максимальная объемная скорость заполнения формы шликером. Однако линейная скорость движения струи шликера в форме не должна быть очень большой, чтобы предотвратить завихрение струй шликера (турбулентности) и образование неплотной и неоднородной структуры заготовки.

На рис. 9-19 показано влияние скорости заполнения на качество структуры заготовок, оформленных литьем под давлением. При увеличении скорости заполнения формы коэффициент упаковки (и объемный вес) сначала увеличивается, а затем начинает уменьшаться. Соответственно сначала уменьшается, а затем возрастает пористость заготовки. Увеличение плотности заготовки при первоначальном повышении скорости заполнения формы обуславливается тем, что при малой скорости отсутствуют условия пластической деформации и пластического уплотнения твердеющей массы, так как первые порции попавшего в форму шликера успевают полностью затвердеть и теряют пластичность раньше, чем форма полностью заполнится. Поэтому последние порции поступающего в форму шликера, передающего приложенное к нему давление, не могут

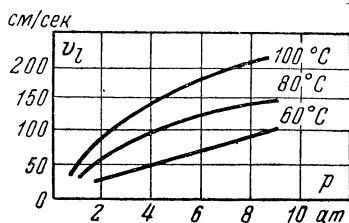


Рис. 9-17. Зависимость линейной скорости заполнения формы от давления на шликер при различной его температуре шликера.

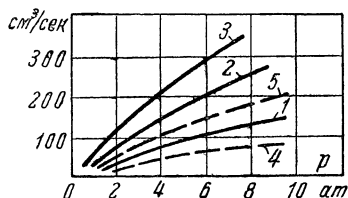


Рис. 9-18. Зависимость объемной скорости заполнения формы от давления на шликер при различной температуре формы и ширине литникового канала.

1 — 60° С — широкий канал; 2 — 80° С — широкий канал; 3 — 100° С — широкий канал; 4 — 80° С — узкий канал; 5 — 100° С — узкий канал.

вызвать пластического течения массы, необходимого для заполнения ею образовавшихся при отвердевании пластификатора пор.

При более быстром заполнении формы шликером создаются условия наилучшего уплотнения затвердевшего, но еще теплого слоя пластичной массы давлением, передаваемым через шликер, находящийся в форме, литнике и шликеропроводе. Уменьшение плотности структуры при еще большем увеличении скорости заполнения связано с изменением характера движения струи шликера. Ламинарный характер движения при значительном повышении

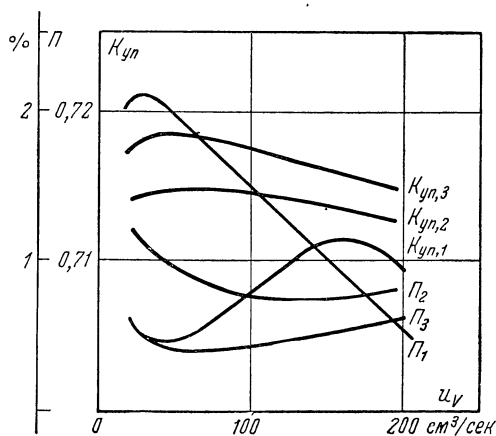


Рис. 9-19. Зависимости пористости P и коэффициента упаковки $K_{уп}$ отлитых заготовок от объемной скорости заполнения формы при различных режимах отливки (по Е. Г. Смажневской).

Режим 1: $t_{шл} = 60^\circ \text{C}$; $t_{ф} = 0^\circ \text{C}$; $p = 1 \text{ атм}$;

Режим 2: $t_{шл} = 80^\circ \text{C}$; $t_{ф} = 20^\circ \text{C}$; $p = 5 \text{ атм}$;

Режим 3: $t_{шл} = 100^\circ \text{C}$; $t_{ф} = 40^\circ \text{C}$; $p = 15 \text{ атм}$;

$\tau = 150 \text{ еж}$

линейной скорости переходит в турбулентный, характеризующийся возникновением завихрений и появлением воздушных включений, снижающих объемный вес и коэффициент упаковки. Возможно фонтанирование массы в форме. При еще большей скорости впуска шликер ударяет в верх формы и забивает отверстия для выхода воздуха. В этом случае находящийся в форме воздух сжимается и оказывается в теле заготовки в виде крупных включений. Иногда такой сжатый воздух может даже разорвать извлеченную из формы заготовку.

При горячем литье термopластичного литьевого формовочного полуфабриката воздушные включения и другие дефекты структу-

рирования наблюдаются при сравнительно небольших линейных скоростях движения шликера, значительно меньших, чем при литье металлических изделий, а также при движении различных жидкостей. Это объясняется тем, что, как показал П. А. Ребиндер, у жидких дисперсных систем переход ламинарного движения в турбулентное происходит при числах Рейнольдса в десять и более раз меньших, чем для обычных жидкостей. С повышением температуры вследствие уменьшения вязкости шликера турбулентность наступает при значительно меньших линейных скоростях. При 60°C турбулентность наступает только при скорости движения шликера 150 см/сек и выше, при 80°C — при 100 см/сек , а при 100°C — всего при 80 см/сек .

Характер изменения качества структуры в зависимости от температуры, вязкости и скорости шликера показывает необходимость выбора скорости впуска шликера в форму в зависимости от литейной способности, температуры и других характеристик последнего. При выборе оптимальной скорости шликера следует учитывать конфигурацию изделия и конструкцию формы.

Для отливки высоких тонкостенных заготовок сложной конфигурации рекомендуется применять более высокие скорости заполнения формы. Трение потока шликера о стенки формы и быстрое охлаждение его в узких сечениях и каналах сильно замедляют линейную скорость шликера и могут привести к недоливам, «жмотинам», складкам и другим дефектам. Опасность возникновения турбулентности в этом случае устраняется падением скорости движения шликера в форме из-за сопротивления движению, вызванного препятствиями (выступами, знаками) и большим трением в узких сечениях.

При постоянных выбранных значениях температуры шликера и формы, диаметров шликеропровода и литника и литейной способности шликера — скорость заполнения формы можно регулировать изменением величины давления, приложенного к шликеру. Так как плотность заготовки возрастает с увеличением давления при выдержке, а очень большое давление при отливке обуславливает турбулентный характер движения шликера в форме и большую пористость отлитой заготовки, — заполнение формы желательно производить при одном, сравнительно небольшом давлении, а выдержку при другом, значительно большем.

Для указанной цели необходимо использовать литейные машины с двумя рабочими давлениями. При этом второе рабочее давление (давление выдержки) должно быть много больше, чем то, которое может быть получено на существующих и используемых в настоящее время машинах для горячего литья керамических изделий.

Влияние направления охлаждения формы

Для получения плотной беспористой заготовки охлаждение формы необходимо производить сверху вниз, по направлению к литниковому каналу. При этом обеспечивается постепенное охлаждение и отвердевание всей заготовки, начиная с наиболее удаленной от литника части и кончая литником и прилегающей к нему частью. Соответственно под действием давления расплавленного шликера происходит постепенное послойное уплотнение затвердевающих слоев заготовки. При этом за счет пластической деформации (течения) теплой структуры заполняются образовавшиеся при кристаллизации пластификатора поры. Вследствие уплотнения заготовки и перераспределения ее массы объем заготовки уменьшается. Это уменьшение компенсируется новыми порциями шликера, поступающего со стороны литника. При неправильном охла-

ждении формы отсутствуют условия для пластического уплотнения охлаждающейся заготовки. Поэтому в заготовке возникают поры, рыхлости и внутренние напряжения. Если охлаждение начинается в центральной части формы, в первую очередь твердеет шликер в зоне охлаждения. Когда затем начинают твердеть верхняя и нижняя части заготовки, в верхней образуются внутренние поры. Через отвердевшую и остывшую среднюю часть нельзя передать давление со стороны жидкого шликера, поэтому нет пластической деформации и уплотнения остывающей части. Через затвердевшую середину заготовки не может пройти также и жидкий шликер для компенсации образующихся при охлаждении верхней части заготовки пор и раковин. Если охлаждение начинается с примыкающей к литнику части заготовки, то в первую очередь (вследствие увеличения вязкости охлаждающегося при движении через литник шликера) уменьшается его скорость и затрудняется заполнение объема формы, что может привести к недоливу и «жмотинам». Так как в первую очередь затвердевает шликер в литнике и около него, прекращается подача в форму расплавленного шликера. При затвердевании основной части заготовки отсутствует возможность пластического уплотнения остывающей структуры за счет действия давления пластификатора. Во всем объеме заготовки возникает равномерно рассеянная пористость и рыхлость.

В табл. 9-2 приведены данные о внутренней пористости заготовок в зависимости от направления охлаждения литейной формы.

Таблица 9-2

Зависимость пористости заготовок от направления охлаждения, диаметра литника и температуры шликера

Направление охлаждения	Пористость заготовки, %			
	при диаметре литника 27,1 мм и температуре шликера		при диаметре литника 9 мм и температуре шликера	
	60 °C	100 °C	60 °C	100 °C
Сверху	0,84	0,82	2,41	1,29
В середине	1,08	0,97	2,58	1,70
Снизу	1,30	1,20	2,79	2,70

Влияние времени выдержки под давлением

Время выдержки заготовки под давлением зависит от размеров ее формы, температуры шликера, а также от вида и скорости охлаждения. Оно должно быть достаточным для полного затвердевания и пластического уплотнения структуры заготовки.

Если при охлаждении давление снять слишком рано, структура заготовки будет недостаточно уплотнена (рыхлая и пористая).

Заготовка под давлением должна быть охлаждена до такой температуры, чтобы во время извлечения ее из формы не происходило деформации и разрушения.

Влияние параметров режима литья на литейную усадку

Параметры режима горячего литья под давлением оказывают значительное влияние на размеры отливаемых заготовок. Наружная литейная усадка уменьшается с увеличением давления выдержки (рис. 9-20), так как давление незатвердевших слоев шликера вызы-

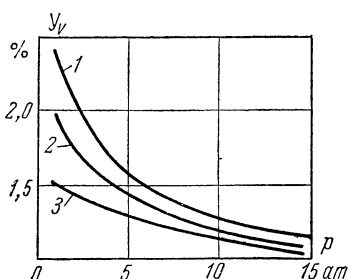


Рис. 9-20. Зависимость объемной литейной усадки от давления при выдержке в следующих режимах (по Е. Г. Смажевской).

Режим 1: $t_{шл} = 60^\circ \text{C}$; $t_{\phi} = 0^\circ \text{C}$;
 $v_V = 25 \text{ см}^3/\text{сек}$
 Режим 2: $t_{шл} = 80^\circ \text{C}$; $t_{\phi} = 20^\circ \text{C}$;
 $v_V = 100 \text{ см}^3/\text{сек}$
 Режим 3: $t_{шл} = 100^\circ \text{C}$; $t_{\phi} = 40^\circ \text{C}$;
 $v_V = 200 \text{ см}^3/\text{сек}$

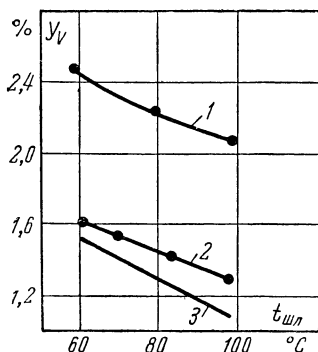


Рис. 9-21. Зависимость объемной литейной усадки от температуры шликера при разных режимах отливки (по Е. Г. Смажевской).

Режим 1: $t_{\phi} = 0^\circ \text{C}$;
 $v_V = 25 \text{ см}^3/\text{сек}$; $p = 1 \text{ атм}$
 Режим 2: $t_{\phi} = 20^\circ \text{C}$;
 $v_V = 100 \text{ см}^3/\text{сек}$; $p = 5 \text{ атм}$
 Режим 3: $t_{\phi} = 40^\circ \text{C}$;
 $v_V = 200 \text{ см}^3/\text{сек}$; $p = 15 \text{ атм}$

вает пластическую деформацию наружной корки в направлении, противоположном литейной усадке.

При повышении температуры шликера литейная усадка также уменьшается (рис. 9-21), так как обеспечивается лучшая пластическая деформация заготовок. Направление пластической деформации противоположно направлению усадки.

Литейная объемная усадка уменьшается также с увеличением температуры формы, ибо при более холодной форме наружный слой застывает и охлаждается очень быстро, что предотвращает возможность его пластической деформации (рис. 9-22). При более

теплой форме процесс отвердевания заготовки идет медленнее, что обеспечивает время, необходимое для пластической деформации заготовок в направлении, противоположном направлению литейной усадки.

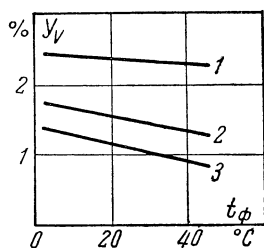


Рис. 9-22. Зависимость объемной литейной усадки от температуры формы при различных режимах отливки (по Е. Г. Смажевской).

Режим 1: $t_{\text{шл}} = 60^{\circ}\text{C}$;
 $v_V = 25 \text{ см}^3/\text{сек}$; $p = 1 \text{ атм}$
 Режим 2: $t_{\text{шл}} = 80^{\circ}\text{C}$;
 $v_V = 100 \text{ см}^3/\text{сек}$; $p = 5 \text{ атм}$,
 Режим 3: $t_{\text{шл}} = 100^{\circ}\text{C}$;
 $v_V = 200 \text{ см}^3/\text{сек}$, $p = 15 \text{ атм}$

Формы для горячего литья под давлением

Последнюю группу факторов, обуславливающих качество отлитых заготовок и готовых изделий, составляют факторы, определяемые конструкцией форм. Правильный выбор конструкции формы, размеров и расположения литниковых каналов и каналов для выхода воздуха, способа заполнения, охлаждения и разъема формы имеет важное значение как для экономичности производства, так и для процесса структурообразования заготовки, предотвращения образования внутренних дефектов и сокращения последующей механической обработки.

Форма для горячего литья под давлением представляет из себя замкнутую металлическую камеру, состоящую из нескольких

частей и сообщающуюся с одной стороны через один или несколько литниковых каналов с шликеропроводом установки или машины для литья под давлением, а с противоположной стороны через вентиляционные каналы с атмосферой или с вакуумируемой емкостью. Через литниковые каналы форма заполняется из шликеропровода расплавленным шликером, подаваемым из резервуара давлением воздуха или поршнем литейной машины. Находящийся в форме воздух выдавливается через воздушные каналы потоком заполняющего форму шликера.

Размер, форма и расположение литниковых каналов должны быть таковы, чтобы обеспечить равномерное заполнение шликером всех частей формы без столкновений и завихрений струи шликера, образования недоливов, внутренних полостей и раковин. С этой целью литниковый канал располагается таким образом, чтобы соприкасаться с наиболее массивной частью заготовки. Сечение литникового канала должно быть как можно большим, чтобы при малой линейной скорости движения шликера обеспечить большую скорость заполнения формы и предотвратить преждевременное затвердевание шликера в литниковом канале. Преждевременное отвердевание литника перекрывает подачу шликера в форму, что может привести к недоливу. Даже после полного заполнения формы шликером литниковый канал еще должен оставаться нагретым и затвердевать в последнюю очередь, чтобы передать давление от шликера отвердевающими слоями заготовки для их уплотнения

(ликвидировать усадочные поры и рыхлость) и компенсировать новыми порциями шликера уменьшение объема уплотняемой заготовки.

При недостаточном сечении литника шликер поступает медленно. Масса в литниковом канале быстро остывает, особенно при охлаждении снизу. К тому времени, когда форма полностью заполнится, шликер в литниковом канале затвердевает. Отвердевающая заготовка оказывается вне контакта с расплавленным шликером в шликеропроводе и не может пластично уплотняться под его давлением. Если форма отливаемой заготовки не позволяет разместить широкий литник в наиболее массивной ее части, то последний можно заменить несколькими литниками меньшего сечения. При этом следует предусмотреть, чтобы форма около литниковых каналов прогревалась быстро, а охлаждалась медленно, и шликер в них застывал в последнюю очередь.

Сечение литниковых каналов выбирается большим не только для предотвращения преждевременного затвердевания, но и для достижения значительной объемной скорости заполнения заготовки при малой линейной скорости движения шликера.

При малой объемной скорости заполнения, особенно при применении шликера с низкой литейной способностью для отливки крупногабаритных и тонкостенных заготовок, он может затвердеть до полного заполнения формы, не заполнив наиболее удаленные углы и углубления. Кроме того, даже при полном заполнении формы, при наличии нескольких литников или нескольких потоков шликера, идущих от одного литника, вследствие сильного охлаждения шликера потоки могут сливаться неполностью, образуя более или менее заметную границу раздела. Структура заготовки вдоль границы раздела («неслитины») неоднородна и значительно отличается от структуры, уплотняемой в процессе отвердевания. Поэтому наличие даже еле заметных неслитин может привести к растрескиванию при удалении пластификатора.

При конструировании форм, для уменьшения возможности образования неслитин, литниковые каналы следует располагать таким образом, чтобы расплавленный шликер двигался сплошным потоком от литникового канала к противоположной части формы, не разбиваясь на отдельные струи, сливающиеся в конце формы. При наличии пуансонов, знаков и штырей, оформляющих отверстия, поток шликера должен двигаться вдоль, а не поперек этих элементов. Если же конструкция отливаемой заготовки такова, что неизбежно соединение потоков шликера, литники надо располагать таким образом, чтобы поверхность контакта струй была минимальна.

Наличие на заготовке литниковых приливов затрудняет извлечение заготовки из формы и требует дополнительной механической обработки с целью их удаления. Для ликвидации операции удаления литников П. О. Грибовским, Гольдштейн, Можаяевым и Е. Г. Смажневской были предложены безлитниковые формы, в которых после полного заполнения формы литниковое

отверстие перекрывается перемещающимся подпружиненным стержнем. При этом литниковый канал в форме подходит к наибольшему отверстию заготовки. Если таких отверстий нет или отверстия очень малы, литниковый канал, перекрываемый подвижным стержнем, располагается касательно к одной из поверхностей отливки.

Следует отметить, что в безлитниковых формах заготовки отливаются с повышенной пористостью, так как перекрытие литникового канала не позволяет осуществлять пластическое уплотнение остывающего полуфабриката под действием давления шликера.

Вентиляционные каналы, служащие для удаления воздуха из формы, располагаются в наиболее удаленных от литника частях и в углублениях формы, а также в местах резких переходов. Отсутствие или неправильное расположение вентиляционных каналов

может привести к недоливам и крупным воздушным включениям, так как не имеющий выхода воздух, сжатый под действием давления шликера, противодействует ему и не позволяет полностью заполнить форму или попадает в заготовку.

В качестве воздушных каналов используются зазоры в местах сочленения деталей формы, где часто делают дополнительные выемки и проточки.

Для облегчения разборки и сборки форм при их эксплуатации, формы должны состоять из минимального количества составных частей. Количество составных частей, способ их соединения и расположение плоскостей разъема определяются конфигурацией отливаемой заготовки.

При отливке заготовок со стенками, параллельными оси заготовки, как правило,

применяются формы с неразъемным корпусом (рис. 9-23). Они могут использоваться для оформления заготовок конической или пирамидальной формы. Такие формы состоят из корпуса 1 и двух входящих в него пуансонов (2 и 3), несущих часто знаки или штыри, оформляющие отверстия, углубления или выступы в вертикальном направлении. Один из пуансонов имеет литниковый канал, сообщаящийся при литье с шликеропроводом литейной установки. Разборка такой формы состоит в извлечении из корпуса заготовки вместе с пуансонами и отделении заготовки от пуансонов.

При оформлении заготовок с выступами и углублениями, перпендикулярными оси заготовки, применяются формы с разъемом корпуса по плоскости, перпендикулярной оси изделия и совпадающей с одной из плоскостей, образующих выступы и углубления (рис. 9-24).

Разъем в плоскости, совпадающий с осью заготовки, вообще нежелателен, так как в этом случае на поверхности остаются следы

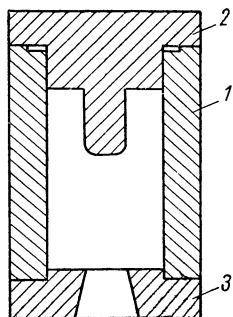


Рис. 9-23. Форма для литья под давлением с неразъемным корпусом.

1 — корпус; 2 — верхний пуансон; 3 — нижний пуансон.

от плоскости разъема. Однако в ряде случаев применение продольного разъема неизбежно, например, при оформлении штырьвых изоляторов, запальных свечей и других заготовок с криволинейной

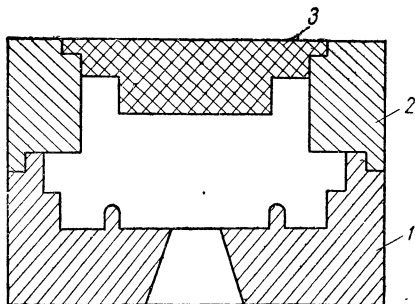


Рис. 9-24. Форма для литья под давлением с разъемом корпуса по плоскости, перпендикулярной оси изделия.

1 — основание формы; 2 — корпус; 3 — верхний пуансон.

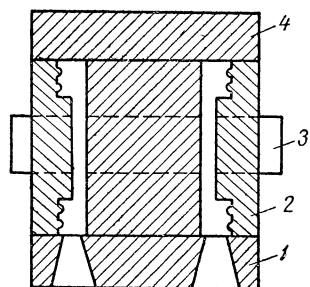


Рис. 9-25. Форма для литья под давлением с продольным разъемом.

1 — основание формы; 2 — корпус из двух половинок; 3 — замок; 4 — крышка.

образующей боковой поверхности. Такие формы всегда делаются с замком, скрепляющим половинки формы (рис. 9-25). При разъеме предварительно снимается замок, после чего форма распадается на две половинки, и из нее извлекается заготовка.

Для отливки заготовок сложной объемной конфигурации, в которых сочетаются криволинейные боковые поверхности с выступами и углублениями в плоскостях, перпендикулярных оси, применяются формы из большего числа элементов, соединяемых в различных плоскостях (параллельных и перпендикулярных). В таких формах роль замка выполняют части корпуса формы, плоскость разъема которых перпендикулярна оси изделия (рис. 9-26). Для разъема формы и извлечения из нее заготовки применяются разъемники, отделяющие отдельные части формы от заготовки и вынимающие ее из формы.

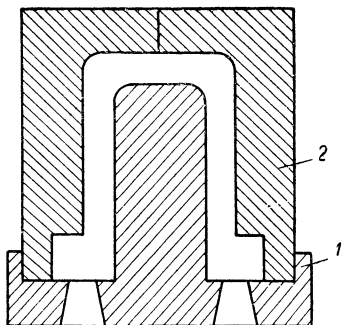


Рис. 9-26. Форма для литья под давлением с разъемом по плоскостям, параллельным и перпендикулярным оси изделия.

1 — основание; 2 — корпус из двух половинок.

При разборе технологических факторов, определяющих процесс структурообразования отливаемых заготовок, было показано значение направления охлаждения формы для получения плотных

беспористых заготовок с минимальной неравномерностью упаковки. Для правильного охлаждения отливаемых заготовок целесообразно применять водяное охлаждение форм, что наряду с повышением качества заготовок обеспечивает также повышение производительности труда. Водяное охлаждение особенно необходимо при отливке крупногабаритных массивных заготовок, когда нужно отвести большое количество тепла, выделяющегося при охлаждении и отвердевании заготовок. В случае вертикального расположения отливаемой заготовки охлаждающая вода подводится к верху формы, в случае горизонтального — к торцам. Жидкостное охлаждение применяется всегда при использовании стационарных форм для литья под давлением.

Стационарные формы, закрепленные в специальном приспособлении, снабжаются механическим выталкивателем для извлечения отлитой охладившейся заготовки.

Как правило, стационарные прессформы состоят из корпуса, снабженного охлаждающей водяной рубашкой (матрицы), нижнего подвижного пуансона, служащего также для извлечения оставшихся заготовок из формы, и верхнего, поднимающегося пуансона.

Иногда, для оформления заготовок с фасонной боковой поверхностью, в корпус вставляется вкладыш, имеющий плоскость разъема параллельно оси заготовки, извлекаемый из матрицы вместе с отливой заготовкой.

Применение стационарных форм облегчает работу, ускоряет сборку и разборку форм, стабилизирует и улучшает охлаждение, обеспечивая условия для уплотнения остывающей структуры отлитых заготовок.

При съемных формах водяное охлаждение сопряжено со значительными трудностями. В этом случае, несмотря на ухудшение условий отвердевания и уплотнения заготовок, часто применяют воздушное охлаждение. Формы с воздушным охлаждением более простые и легкие, чем формы с водяной рубашкой. Однако при их применении снижается производительность труда и становится невозможным достижение оптимальных режимов литья, в частности низкой температуры формы (особенно летом), а также стабилизации процесса отливки во времени при изготовлении больших партий изделий.

Некоторое повышение производительности труда может быть достигнуто наличием и поочередным использованием большого количества форм, однако и при этом остается зависимость от внешних условий (температуры воздуха, влажности, освещенности солнечным светом и т. д.) и невозможность обеспечения оптимальных для данной заготовки температурных режимов.

При отливке крупногабаритных изделий воздушное охлаждение вызывает появление в заготовках пористости и рыхлости, так как при медленном отводе тепла отсутствуют условия для послойного уплотнения.

9-6. ДРУГИЕ СПОСОБЫ ОФОРМЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК

Кроме горячего литья под давлением, заготовки из литевого формовочного полуфабриката могут оформляться также способами намораживания, центробежного и непрерывного литья. Наряду с литевыми способами термопластичный формовочный полуфабрикат может оформляться также способами пластического формования при температуре несколько ниже температуры отвердевания пластификатора. Эти способы основаны на том, что затвердевшая, но еще теплая структура полуфабриката обладает высокими пластическими свойствами.

Среди пластических способов формования наибольший интерес представляет протяжка через фильерные мундштуки, прокатка и штамповка.

Пластическое формование непрерывных профилей (протяжка) отличается от непрерывного литья тем, что прогретый при температуре на $3-5^{\circ}$ ниже температуры плавления полуфабрикат протягивается через подогреваемый (а не охлаждаемый) фильерный мундштук при удельном давлении $20-50 \text{ кг/см}^2$. Пластическое формование с прокаткой на нагретых гладких вальцах позволяет получать из термопластичного формовочного полуфабриката пластины постоянной толщины. Из таких пластин можно штамповать заготовки на штамповочных прессах.

При центробежном литье структурообразование заготовки происходит за счет действия центробежных сил, прижимающих введенный во вращающуюся форму расплавленный формовочный полуфабрикат к стенкам формы. При охлаждении прижатый к стенкам полуфабрикат застывает, образуя заготовку цилиндрической или конической формы.

Особенность центробежного литья по сравнению со всеми способами оформления заготовок как из литевого полуфабриката, так и из других видов формовочного полуфабриката состоит в том, что происходит перераспределение частиц в структуре оформляемой заготовки. Такое перераспределение обусловливается сепарационным действием центробежной силы на твердую и жидкую фазы, а в твердой фазе — на частицы различных размеров и разного удельного веса.

В результате наружные части заготовок, прилегающие к стенкам формы, обогащаются твердой фазой с повышенным содержанием крупной фракции по сравнению с исходным литевым полуфабрикатом и с внутренними слоями заготовки. Жидкая фаза частично вытесняется из отливки и отделяется на внутренней поверхности оформленных заготовок.

Неравномерность структуры заготовок вызывает при обжиге внутренние напряжения, могущие привести к трещинам и расслоениям.

Для предотвращения или уменьшения перераспределения частиц при центробежном литье, а также для того, чтобы избежать нару-

шения равномерности состава и структуры, рекомендуется применять литьевой полуфабрикат с минимальным содержанием жидкой фазы и выбирать режим отливки (температуру шликера, число оборотов формы) в соответствии с размером заготовки. Выбор скорости обуславливается, с одной стороны, необходимостью получения правильной формы и требуемой плотности структуры за счет центробежных сил, а с другой стороны, — опасностью сепарационного действия больших центробежных сил.

Непрерывное литье через формующую фильеру близко к пластическому формированию протяжкой. Отличие его от протяжки состоит в том, что заготовка образуется не в результате деформации пластичной массы, а вследствие изменения агрегатного состояния расплавленного литьевого полуфабриката. Непрерывным литьем, так же как и протяжкой, можно получать заготовки изделий с постоянным поперечным сечением. Преимущество непрерывного литья по сравнению с протяжкой состоит в том, что оформленные заготовки сразу по выходе из фильеры приобретают прочность большую, чем пластическая прочность заготовок сразу после протяжки. Это дает возможность получать тонкостенные заготовки с более правильной геометрической формой, особенно при сложной конфигурации поперечного сечения.

Недостаток способа непрерывного литья — общая для всех способов оформления заготовок из термопластичного литьевого полуфабриката трудность удаления пластификатора из заготовок и связанная с этим необходимость тщательного проведения режима термической обработки. Кроме того, скорость непрерывного литья часто значительно меньше скорости протяжки, особенно при большой толщине стенок оформляемых заготовок. Скорость непрерывного литья определяется кинетикой охлаждения, которая зависит от температуры, количества и скорости течения охлаждающей воды, площади охлаждаемой поверхности, температуры, теплоемкости и скрытой теплоты плавления шликера (пластификатора), а также от толщины оформляемых заготовок. Очень резкое охлаждение фильеры недопустимо вследствие опасности возникновения внутренних напряжений в охлаждаемой заготовке, могущих вызвать деформацию и растрескивание при обжиге.

Регулировка скорости непрерывного литья производится изменением скорости подачи расплавленного шликера, осуществляемым в зависимости от конструкции литейной установки посредством давления сжатого воздуха или при помощи механического устройства.

Предложенное П. О. Грибовским и И. И. Китайгородским устройство для непрерывного литья представляет собой обычную установку для литья под давлением, на которой в качестве формы закреплена формующая трубка, охлаждаемая проточной водой (рис. 9-27). В форму снизу через питающую трубку постоянным давлением сжатого воздуха подается расплавленный

шликер, застывающий в охлаждаемой форме. Застывший полуфабрикат вытесняется из формы вновь поступающим по питающей трубке расплавленным полуфабрикатом.

Непрерывное литье может производиться также в установках, подающих шликер насосом, поршнем или шнеком, и с удалением оформленных заготовок ленточным транспортером.

На рис. 9-28 изображен шнековый вакуумный пресс для непрерывного литья, аналогичный вакуумному прессу для подготовки и формования пластичного полуфабриката. Такой пресс позволяет осуществить действительно непрерывный процесс литья под давлением.

В плавитель 1 загружают твердый гранулированный полуфабрикат или куски его. После расплавления полуфабрикат засасывается вакуумом в вакуумную камеру 4 и оттуда прессующим (выпорным) шнеком 5 подается в головку пресса и охлаждаемую проточной водой фильеру 6 (мундштук). Затвердевший полуфабрикат попадает на ленточный транспортер 9, где дополнительно охлаждается воздухом или водяным душем 8. Находящаяся на транспортере заготовка через определенные промежутки времени отрезается ножом и удаляется.

Такая конструкция литейной установки может быть автоматизирована. При придании литьевому шликеру во время его продвижения по шнек-прессу вибрационных колебаний частотой свыше 75—100 гц вязкость его можно значительно уменьшить, соответственно увеличив литейную способность. Поскольку для непрерывного литья при вибрации не требуется очень высокая литейная способность, оказывается возможным сократить количество пластификатора в составе литевого полуфабриката, что обуславливает резкое повышение вязкости, пластической прочности и предела текучести нагретого полуфабриката в отсутствии вибрации; все это создает предпосылки для осуществления безутильного обжига.

Применение непрерывного литья, в частности непрерывного литья вибрированного шликера, целесообразно для оформления тонкостенных изделий с постоянным поперечным сечением, особенно из материалов, не содержащих пластичных минеральных связующих веществ.

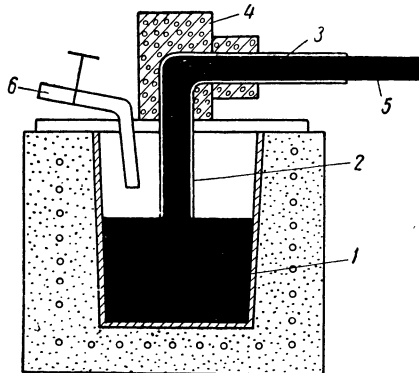


Рис. 9-27. Принципиальная схема установки для непрерывного горячего литья под давлением.

1 — термостатированный бачок; 2 — шликеропровод; 3 — формирующая трубка (мундштук); 4 — форма для непрерывного литья; 5 — выходящая из мундштука заготовка; 6 — воздухопровод.

Литье в кокиль — открытую металлическую форму — отличается от литья под давлением тем, что оно осуществляется под действием собственного веса шликера, заливаемого из ковша или из бачка по распределительному рукаву. Так как заполнение формы происходит только под действием силы тяжести, для литья в кокиль применяется маловязкий шликер.

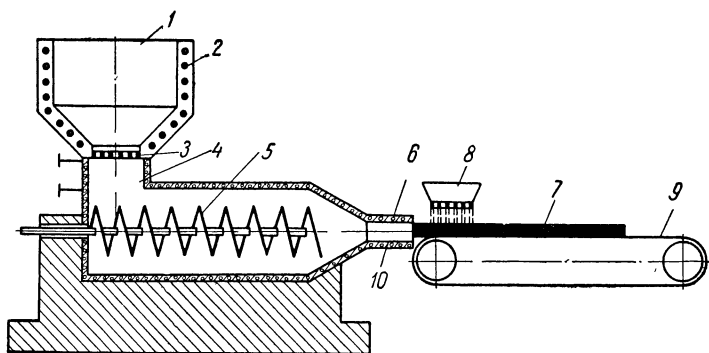


Рис. 9-28. Принципиальная схема шнекового вакуумного пресса для непрерывного горячего литья.

1 — питающий бункер-плавитель (засыпаемый гранулированным твердым полуфабрикатом); 2 — обогрев; 3 — фильерная решетка; 4 — термостатированная вакуумная камера; 5 — выпорный шнек; 6 — мундштук, охлаждаемый проточной водой; 7 — заготовка; 8 — водяной душ; 9 — ленточный транспортер; 10 — водяное охлаждение.

Разновидностью литья в кокиль является **сливное литье**. Расплавленный шликер заливается в холодные металлические формы и, соприкасаясь с ними, затвердевает у поверхности. После некоторой выдержки, определяющей толщину затвердевшего слоя, оставшийся незастывший шликер сливается. В результате получается полая заготовка с точной наружной конфигурацией.

9-7. УДАЛЕНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА ИЗ ОТЛИВОК

Заготовки из термопластичного литьевого полуфабриката нельзя обжигать так, как обычные заготовки, ибо при нагреве они расплавятся вследствие очень малой величины пластической прочности структуры, составляющей $200\text{--}600 \text{ дин/см}^2$.

Для удаления пластификатора заготовки помещаются в тонкодисперсную минеральную засыпку, инертную в условиях термической обработки. При термообработке прогрев начинается со стороны засыпки. По мере прогрева расплавленный пластификатор отсасывается с поверхности заготовки за счет действия капилляр-

ных сил порошкообразной засыпки. Пластификатор из середины заготовки постепенно диффундирует в обедненные поверхностные слои заготовки, а оттуда в засыпку. Из заготовок в засыпке пластификатор может быть удален полностью или частично.

При полном удалении термическая обработка производится при постепенном подъеме температуры до $900\text{—}1200^\circ\text{C}$. Удаление пластификатора из заготовки заканчивается при температуре $400\text{—}500^\circ\text{C}$; дальнейший нагрев необходим для закрепления черепка. Скорость подъема температуры регулируется в зависимости от толщины заготовки.

При частичном удалении пластификатора прогрев производится до температуры $180\text{—}220^\circ\text{C}$. В результате частичного удаления пластификатора изменяется структура заготовки — из бинарной коагуляционной она превращается в трехфазную. Наряду с коагуляционными связями через прослойки пластификатора возникают конденсационные связи непосредственно между выступами и гранями частиц материала.

После частичного удаления пластификатора окончательный обжиг можно производить без засыпки. Конденсационная структура позволяет сохранить форму заготовок при любой повышенной температуре; наличие пустот между частицами создает возможность остаткам расплавленного пластификатора диффундировать к поверхности заготовки и испаряться с нее.

В обоих случаях удаление пластификатора связано с трудоемкими операциями загрузки заготовок в засыпку и выгрузки из нее, очистки их от приставшей засыпки, очистки засыпки от пластификатора и т. д. В связи с этим предлагались различные способы осуществления однократного обжига заготовок из термопластичного литьевого полуфабриката.

По одному из способов на заготовки с помощью органических клеев наносится пористый слой минерального порошка, отсасывающий часть пластификатора и затем осыпавшийся после выгорания органического клея.

По другому способу заготовки ставятся на пористые подставки или бомзы, постепенно отсасывающие пластификатор или часть его из заготовок. В ряде случаев в состав пластификатора вводятся термореактивные добавки, повышающие предел прочности сдвига расплавленного полуфабриката.

Наиболее интересным способом является обжиг в засыпке из органического порошкообразного материала, которая сначала отсасывает пластификатор из заготовок, а затем сгорает вместе с диффундирующим в нее пластификатором.

Во всех перечисленных случаях удаление пластификатора должно производиться постепенно, чтобы испарение его происходило только с поверхности и не возникало парообразования в объеме заготовки. После удаления основного количества пластификатора (около 400°C) дальнейший обжиг проводится по обычному для данного изделия режиму.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

ОФОРМЛЕНИЕ ЗАГОТОВОК МЕТОДОМ ЛИТЬЯ ВОДНЫХ ШЛИКЕРОВ

10-1. ВОДНЫЕ ШЛИКЕРЫ И СПОСОБЫ ОФОРМЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК ИЗ НИХ

Водные литьевые шликеры являются наименее концентрированными суспензиями формовочного полуфабриката.

Взаимодействие частиц в литьевых шликерах проявляется в минимальной степени, так как частицы разделены большими прослойками жидкой среды. Поэтому очень малы пределы текучести и вязкости шликера, особенно после разрушения структуры при вибрации, перемешивании и других интенсивных механических воздействиях. Устойчивость шликерных суспензий обуславливается наличием на частицах массы одноименных электрических зарядов, предотвращающих слипание и осаждение частиц, а также действием поверхностно-активных коллоидных веществ, стабилизирующих поверхность частиц и образующих на них сорбированные защитные оболочки. Значительная толщина оболочек, превышающая радиус действия ван-дер-ваальсовых сил, исключает коагуляцию частиц. В некоторых шликерах устойчивость возрастает благодаря большой вязкости жидкой среды, в которой растворены органические высокомолекулярные вещества.

Оформление заготовок из водных шликеров производится тремя способами под действием трех различных сил: капиллярных сил всасывания (литье в пористые формы), сил электрического поля (электрофорез) и гравитационных сил (литье пленки).

Литье в пористые формы (главным образом гипсовые) является основным способом оформления крупногабаритных изделий сложной конфигурации. Ценность этого способа состоит в возможности получения крупных, однородных по структуре и плотности заготовок без применения специальных машин и без приложения к формовочному полуфабрикату и заготовкам высоких деформирующих усилий. При литье в пористые формы получают плотные заготовки с минимальным количеством внутренних дефектов по сравнению с другими способами. Это позволяет использовать такой способ литья для оформления заготовок высоковольтных высокочастотных конденсаторов.

К недостаткам способа литья в гипсовые формы следует отнести: длительность процессов и сушки заготовок; необходимость больших рабочих площадей и многочисленного парка гипсовых форм, малая их оборачиваемость; потребность в мощном сушильном хозяйстве.

Литье на органическую подложку шликеров с органическими связующими и пластифицирующими веществами позволяет получать тонкие керамические пленки, используемые для изготовления низковольтных конденсаторов с большой удельной емкостью.

Электрофорез как способ оформления керамических заготовок пока еще не получил широкого распространения. Однако, благодаря большей скорости отливки, меньшим размерам и более длительным срокам службы форм, чем при литье в пористые формы, он является перспективным для керамической технологии, особенно при изготовлении тонкостенных изделий.

10-2. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРОЕНИЯ ЛИТЬЕВОГО ПОЛУФАБРИКАТА

Литьевые шликеры обладают высокой текучестью при очень малых значениях предельного напряжения сдвига. При выстаивании суспензия структурируется — связывается по наиболее гидрофобным частям, ребрам и граням зерен массы. Степень структурирования зависит от стабилизации (гидрофилизации) поверхности твердой фазы. Образование устойчивых литьевых суспензий происходит по-разному в глинистых и безглинистых материалах и обуславливается различными коллоидно-химическими факторами.

Определяющим является электрический заряд частиц. Величина и знак заряда частиц массы (дзета-потенциал) зависят от поверхностной энергии кристаллической решетки, концентрации водородных ионов в жидкой среде, наличия и концентрации поверхностно-активных веществ и катионов. Электрический заряд на поверхности частиц может возникать в результате диссоциации поверхностных ионов или вследствие избирательной сорбции ионов из жидкой среды.

Возникновение технологии шликерного литья связано со специфическим свойством пластичных глин пептизироваться и образовывать с большим количеством воды устойчивые текучие суспензии. Из-за очень большой дисперсности частиц глины нарушается их кристаллическая решетка в углах и ребрах. В местах нарушения возникает отрицательный заряд. Вся частица, состоящая из многих молекул глины, становится макроанионом, образующим с катионами дисперсионной среды коллоидные соли.

Диссоциированные ионы образуют диффузный слой вокруг мицеллы глины; ионы, оставшиеся при мицелле, называются адсорбированными катионами. Все катионы, связанные с глинистым макроанионом, называются сорбированным комплексом. В зависимости от состава сорбированного комплекса и среды изменяется диссоциация глин. Особенно сильно диссоциируют коллоидные соли Na^+ и Li^+ . Наличие в дисперсионной среде одноименных катионов уменьшает диссоциацию комплекса.

Процесс диссоциации вызывает возникновение у макроанионов глины отрицательного заряда, приводящего к взаимному отталкиванию, т. е. тончайшему разделению первичных частиц глины — пептизации. Образовавшийся на частицах заряд и является основным фактором, обеспечивающим устойчивость суспензии шликера.

Уменьшение заряда частиц вызывает их коагуляцию (слипание). Избыточный заряд вызывает перезарядку частиц и также коагуляцию с иммобилизацией части дисперсионной среды. При соответствующей концентрации твердой фазы полученный шликер обладает текучестью, требуемой для отливки заготовок. Необходимая текучесть должна достигаться при максимальном содержании твердой фазы. Излишек воды замедляет и затрудняет процесс отливки, вызывая частичное расслоение шликера при выстаивании. Слишком густые шликеры с недостатком жидкой фазы малотекучи и плохо заполняют форму.

Для получения шликера из безглинистых керамических материалов последние обрабатываются щелочами, кислотами или поверхностно-активными веществами, сообщаящими в результате абсорбции соответствующий заряд частицам твердой фазы. Иногда наряду с ними вводятся органические высокомолекулярные коллоиды (деффлокуляторы), образующие защитные коллоидные оболочки с радиусом, большим радиуса действия сил Ван-дер-Ваальса.

Устойчивость шликеров возрастает также при применении более вязких сред, получаемых за счет растворения гидрофильных связующих веществ. При вязкости среды 15—25 *пуаз* получаются устойчивые нерасслаивающиеся суспензии с вязкостью порядка 35—70 *пуаз*, обладающие удовлетворительной текучестью. Такие шликеры пригодны для пленочного литья на органическую подложку, но плохо обезвоживаются в пористых формах.

Выбор состава пластификатора шликера производится в зависимости от состава и природы керамической массы и способа отливки. Для получения литьевых шликеров из масс с пластичными глинами и каолинами вместе с водой вводятся щелочные пептизаторы (сода, жидкое стекло). Наряду с ними добавляются защитные коллоиды — дубильные экстракты из ивы, различные вытяжки из торфа, соломы, бурого угля.

Шликеры из химически стойких окисных материалов часто готовятся с добавкой соляной кислоты или гидрата тетраметиламмония. Чаще применяется добавка соляной кислоты. Шликеры из глиноземистых материалов готовятся с добавкой соляной кислоты в количестве, необходимом для получения pH в пределах от 3 до 4.

За границей шликеры из тощих материалов приготавливаются с добавкой альгината натрия, карбооксиметилцеллюлозы и других анионо-активных веществ. В некоторых случаях наряду с ними вводятся высокомолекулярные дефлокуляторы, например полиакриловая кислота и смачивающие ПАВ (гептадецилсульфат натрия).

В СССР для получения устойчивых литьевых шликеров из масс, нестойких к действию кислот, например титанатов и цирконатов, в состав шликера включается анионо-активное вещество — сульфатол. Для упрочнения структуры сухих заготовок в шликеры для литья в гипсовые формы вводятся такие связующие вещества, как феноло-формальдегидные и мочевино-формальдегидные смолы.

Поливиниловый спирт и водорастворимые эфиры целлюлозы вводятся в шликеры для литья пленки.

Характерное отличие структурообразования заготовок из водных шликеров от структурообразования при других способах оформления состоит в том, что оно происходит при удалении значительного количества жидкой фазы из формовочного полуфабриката. Удаление воды происходит с определенным коэффициентом диффузии, зависящим от формы связи воды в шликере. Внутри образовавшейся при отливке коагуляционной структуры набранного черепка диффузия воды продолжает идти, хотя и с меньшей скоростью, чем в шликере.

10-3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЬЕВОГО ШЛИКЕРА

Водные литьевые шликеры готовятся в зависимости от состава и свойств керамической массы по трем основным технологическим схемам с отдельным и совместным приготовлением массы и шликера.

Первая схема (рис. 10-1) применяется в случае приготовления исходного керамического материала сухим помолом (например, в вибромельнице) или при использовании предварительно подготовленного тонкодисперсного сырья. Она является основной схемой приготовления шликера с гидроорганическими пластификаторами для литья пленки. Эта схема может применяться также при изготовлении шликера из безглинистых материалов для литья в пористые формы и для электрофореза. Приготовление шликеров из масс с минеральными пластичными веществами также возможно по этой схеме. В этом случае в смесителе-автоклаве с помощью щелочных пептизаторов и острого пара готовится пептизированная суспензия глины и каолина в воде, являющаяся пластификатором готового шликера.

Шликеры для литья в пористые формы и для электрофореза обычно готовятся мокрым помолом сырья в ротационных шаровых мельницах. При этом приготовление шликера может производиться прессовым и беспрессовым способами.

Вторая схема — прессовый способ (рис. 10-2) используется при изготовлении шликера из природных материалов, содержащих примеси растворимых веществ, ухудшающих технологические характеристики литьевых шликеров. При фильтр-прессовании вместе с отжимаемой водой удаляются растворенные в воде соли. Затем коржи «распускаются» в необходимом количестве воды вместе с добавляемым пептизатором. Полученный шликер после вымешивания и вакуумирования поступает на отливку. В производстве радиокерамики прессовым способом готовятся шликеры корундо-муллитовых и цельзиановых материалов, содержащих значительное количество глины и каолинов.

Третья схема — беспрессовый способ (рис. 10-3) применяется при изготовлении шликеров для литья

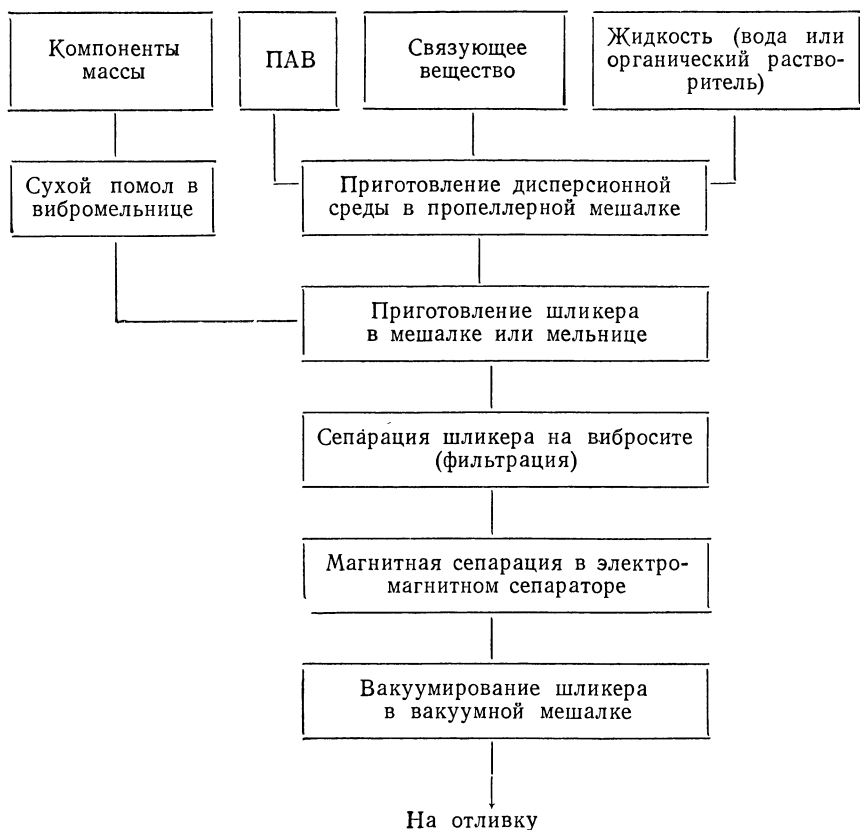


Рис. 10-1. Технологическая схема раздельного приготовления литевых шликеров.

в пористые формы из масс, не содержащих минеральных пластичных веществ или имеющих их в небольшом количестве. Этим способом готовятся шликеры для отливки высоковольтных конденсаторов из титансодержащих материалов. При беспрессовом способе одновременно загружаются все компоненты шликера, в том числе глины, щелочные пептизаторы и защитные коллоиды, а также неводные связующие вещества (поликонденсационные анилино- и феноло-формальдегидные смолы), поверхностно-активные вещества (сульфанол), соляная кислота и т. д. Беспрессовый способ приготовления шликеров более выгоден, так как фильтр-прессование и повторное разжижение массы усложняют и удорожают процесс. Целесообразно для улучшения технологических характеристик литевых шликеров вводить в состав шихты сухие бракованные заготовки, оформленные другими способами (сушь).

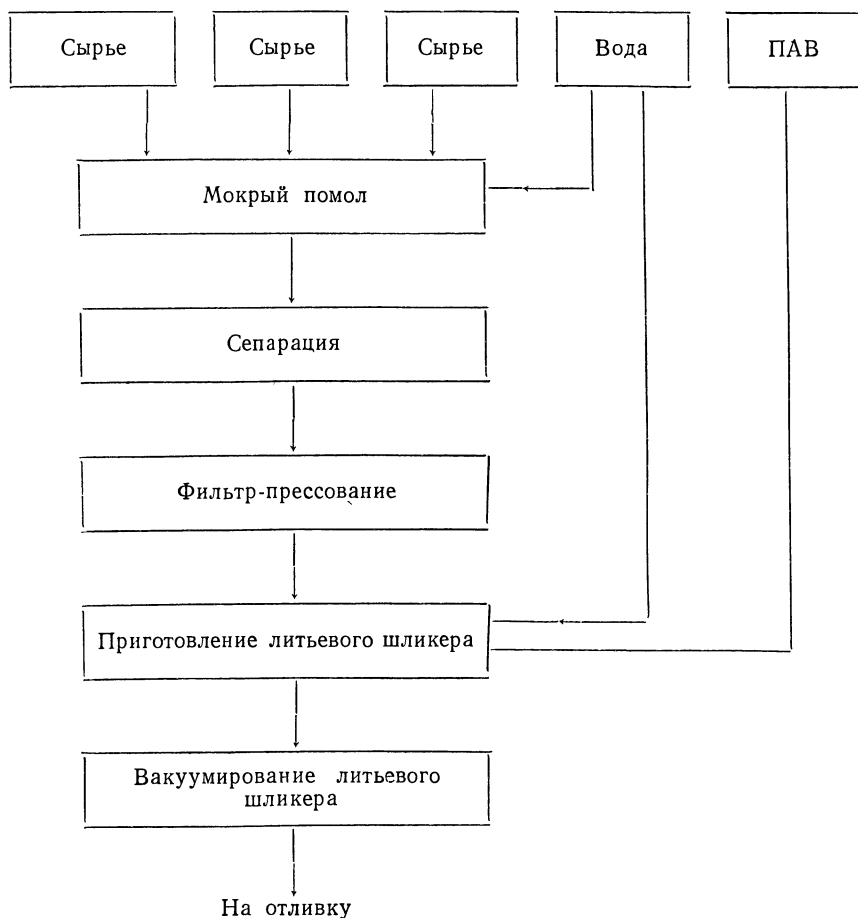


Рис. 10-2. Технологическая схема прессового способа приготовления водных литьевых шликеров.

При всех схемах приготовления шликера важными операциями являются вымешивание и вакуумирование, повышающие однородность и плотность, а также улучшающие структурно-механические и технологические свойства шликера и качество заготовок.

10-4. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ ШЛИКЕРОВ И МЕТОДЫ ИХ ИЗМЕРЕНИЯ

Водные литьевые шликеры, так же как и парафиновые, характеризуются двумя основными параметрами — вязкостью и предельным напряжением сдвига, определяемыми в вискозиметре с коаксиальными цилиндрами (вискозиметре типа Волоровича).

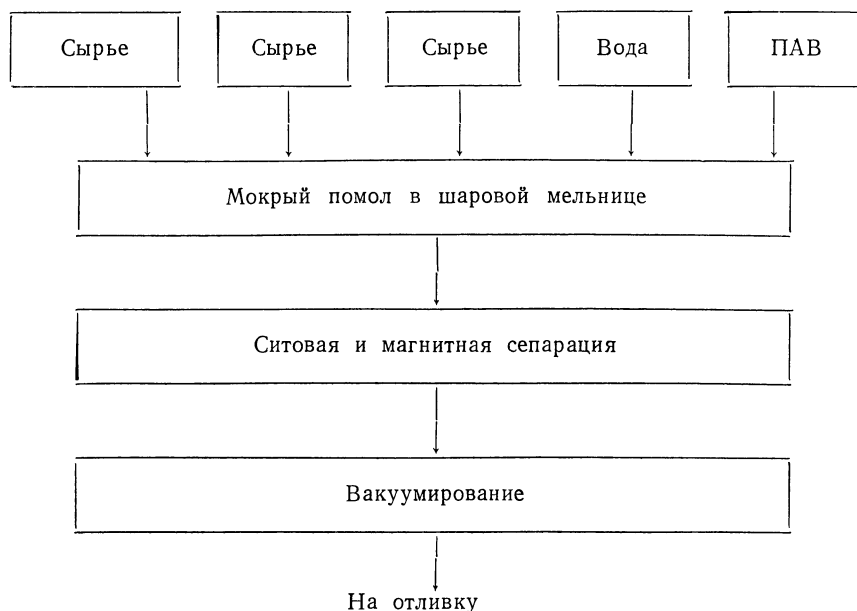


Рис. 10-3. Технологическая схема беспрессового способа приготовления водных литевых шликеров.

На практике вязкость часто определяется условно — временем истечения шликера через калиброванное отверстие (например, в вискозиметре Энглера). При этом для измерения вязкости высоковязких шликеров применяется сопло с отверстием диаметром 6—8 мм, а для маловязких 3—4 мм. При таком определении измеряется также текучесть, характеризующаяся количеством шликера, вытекающего через сопло вискозиметра за 1 сек.

Технологические свойства шликера определяются следующими параметрами: устойчивостью, расслаиваемостью, загустеваемостью (тиксотропией) и водоотдачей (скоростью водоотдачи и остаточной влажностью). Литевые шликеры не должны реагировать с формой или подложкой, они должны легко отделяться от них и не засаливать пористые формы. Контрольными характеристиками шликеров являются рН суспензии и поверхностный заряд (дзета-потенциал) частиц кристаллической фазы.

Устойчивость шликера, обеспечивающая возможность хранения его без расслоения, определяется величиной осадка, образующегося при суточном выстаивании суспензии. Измерение производится в закрытых градуированных цилиндрах емкостью 100 см³. Показателем устойчивости служит коэффициент сжатия осадка χ , равный отношению объема исходной суспензии $V_{\text{нач}}$ к конечному неизменяемому объему осадка $V_{\text{кон}}$:

$$\chi = \frac{V_{\text{нач}}}{V_{\text{кон}}}.$$

Величина *з а г у с т е в а е м о с т и* характеризует структурируемость шликерной суспензии и тиксотропные свойства получаемой структуры. Она условно определяется отношением времени вытекания структурированной суспензии из вискозиметра истечения, измеренного после получасового выстаивания, ко времени истечения шликера с разрушенной вымешиванием структурой, измеренному через 1 мин после заливки в вискозиметр.

В о д о о т д а ч а шликерной суспензии характеризует прочность связи жидкой фазы с частицами твердой фазы и скорости диффузии жидкой фазы в структуре суспензии. Она определяется двумя основными показателями — начальным процентом фильтрации, т. е. скоростью водоотдачи жидкого шликера с разрушенной структурой, и влажностью отфильтрованного остатка (кека).

Н а ч а л ь н ы й п р о ц е н т ф и л ь т р а ц и и ψ вычисляется по формуле

$$\psi = \frac{V_n}{V_o} \cdot 100 [\%],$$

где V_n — объем фильтра за первые минуты фильтрации;

V_o — общий объем фильтра.

Определение начального процента фильтрации и остаточной влажности производится путем фильтрации суспензии на воронке Бюхнера при определенном разрежении. Величина разрежения и время фильтрации зависят от вязкости суспензии и водоудерживающей способности твердой фазы.

При вычислении скорости водоотдачи высоковязких шликеров измеряется количество жидкости, отжатой за 5 мин фильтрации при разрежении 500 мм рт. ст. У маловязких суспензий измеряется объем фильтра за 2 мин фильтрации при разрежении 20—100 мм рт. ст.

В л а ж н о с т ь о с т а т к а ф определяется после прекращения отделения жидкости из суспензии — для высоковязких шликеров примерно через 3 часа, для маловязких — через 0,5—1 час.

Водоотдача характеризуется также с к о р о с т ь ю н а б о р а ч е р е п к а, определяемой практически на гипсовых формочках, и к о э ф ф и ц и е н т о м д и ф ф у з и и воды в литьевом полуфабрикате и в отлагающейся структуре заготовки.

10-5. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА ЛИТЬЕВЫХ ШЛИКЕРОВ

Технологические и структурные свойства водных шликеров определяются составом, свойствами и технологией подготовки твердой фазы, а также составом и свойствами жидкой фазы, количественным соотношением фаз и технологией приготовления и обработки полуфабриката.

Для получения нерасслаивающегося подвижного шликера с хорошей влагоотдачей большое значение имеют поверхностные свойства и дисперсность твердой фазы. Высокая подвижность суспензии

с минимальным содержанием жидкой фазы может быть получена при сравнительно грубодисперсной твердой фазе. Водоудерживающая способность сильно увеличивается с ростом удельной поверхности. Одновременно ухудшается водоотдача, замедляется скорость диффузии воды и увеличивается остаточная влажность. Однако с увеличением размера зерен ухудшается устойчивость шликерной суспензии. Гранулометрический состав твердой фазы выбирается в зависимости от ее минералогического состава. При наличии большого количества тонкодисперсных пластичных глин для улучшения текучести и водоотдачи часть массы обжигается и вводится в виде черепка. Для этой цели используется также брак обожженных изделий. При достаточном содержании в массе наряду с пластичными веществами тощих веществ можно обойтись без добавки черепка, однако необходим грубый помол. Так, шликер для отливки заготовок высоковольтных конденсаторов из цельзиана содержит около 2% частиц диаметром свыше 56 мк. Для получения шликера из безглинистых материалов, суспензируемых с помощью поверхностно-активных веществ, применяются высокодисперсные массы.

По данным Д. Н. Полубояринова и А. А. Майера, литьевые суспензии обожженного глинозема, стабилизируемые оксихлоридом алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$) Cl, образующимся на поверхности глинозема при обработке соляной кислотой, содержат 45—65% частиц меньше 1 мк и 35—55% частиц от 1 до 3 мк. Материалы на основе титанатов, цирконатов и других синтезируемых соединений, суспензируемых с помощью анионогенных поверхностно-активных веществ, для получения устойчивого шликера должны содержать не более 0,05% частиц размером выше 40 мк при размере основной фракции 10—30 мк.

Важное значение имеет химический состав материала. Большинство опубликованных работ касается свойств пластичных глин, в частности их сорбированного комплекса. Наличие в составе комплекса катионов Ca^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} сильно уменьшает текучесть шликера глинистых материалов.

В безглинистых радиокерамических материалах, как показала М. А. Соколова, примесь даже небольшого количества свободных окислов щелочноземельных металлов, могущих гидратироваться в водной среде, резко ухудшает технологические характеристики их водных суспензий и полученных из них с помощью поверхностно-активных веществ литьевых шликеров вследствие образования гидратированными окислами хрупко-прочных конденсационно-коагуляционных структур (подобно процессу схватывания цементного теста).

Аналогичные результаты, как показала А. Н. Свердлова, получаются при наличии свободных щелочноземельных окислов в синтезируемых материалах, на основе которых готовятся массы с минеральными пластичными веществами, пептизируемыми добавками щелочных электролитов. При этом структурирование происходит как

непосредственно за счет свободных окислов, так и за счет гидролизующихся или водорастворимых солей, могущих образовывать конденсационные связи.

От содержания свободных окислов в спеке и заряда поверхности частиц зависит количество поверхностно-активных веществ, требуемое для суспензирования массы, а также свойства полученных шликеров. Величина заряда частиц (дзета-потенциала) зависит от строения кристаллической решетки и в значительной мере определяется технологией подготовки материала: температурой и газовой средой при синтезе, способом диспергирования, средой и мелющими телами.

Большинство материалов на основе титанатов, цирконатов и станнатов готовится сухим вибрационным помолом и имеет положительный знак дзета-потенциала. При добавке к водной среде частиц анионо-активных ПАВ (сульфанола, см. стр. 353) частицы этих соединений приобретают отрицательный заряд, величина которого является одним из основных факторов, влияющих на свойства шликеров. В отличие от большинства материалов, массы на основе титаната кальция, как показала М. А. Соколова, имеют ту особенность, что шликер может быть суспензирован сульфанолом только в том случае, если дзета-потенциал частиц в этой среде отрицателен и по абсолютной величине составляет не менее 4 мВ.

По мере приближения заряда к нулю качество шликера ухудшается, а при переходе заряда частиц в область положительных значений приготовление шликера с помощью анионогенных поверхностно-активных веществ становится невозможным. Отрицательный заряд частиц может быть получен при синтезе титаната кальция в окислительной атмосфере и диспергировании помолом в водной среде в ротационной шаровой мельнице. Синтез в нейтральной или восстановительной атмосфере, а также сухой вибрационный помол мегаллическими мелющими телами обуславливают появление положительного заряда на частицах.

Технологические свойства литевых шликеров зависят от жидкой фазы — воды с растворенными в ней связующими и поверхностно-активными веществами. Вода в шликерах с пластичными глинами находится в трех состояниях: прочно связанная в сольватных оболочках; рыхло связанная в диффузионном ионном слое; разжижающая вода, находящаяся вне диффузионного слоя.

Разжижение глинистых суспензий достигается добавлением щелочных электролитов (соды, жидкого стекла, пирофосфата натрия) вместе с защитными коллоидными веществами. Количество и род пептизаторов зависят от свойств твердой фазы и определяются по к р и в о й р а з ж и ж е н и я — зависимости вязкости от концентрации электролитов. Одними из лучших пептизаторов для шликеров, содержащих каолин, являются торфяные и соломенные вытяжки раствором жидкого стекла.

В табл. 10-1 приведены свойства одного из шликеров в зависимости от пептизаторов.

Свойства шликера в зависимости от пептизатора

Характеристика шликера	Пептизатор	
	жидкое стекло с водой	торфяная вытяжка на жидком стекле
Влажность, %	34	32,6
Время набора черепка, мин	4	2
Текучесть, г/сек	1,7	2
Загустеваемость	1,28	1,04
Удельный вес, г/см ³	1,70	1,71

Аналогично действуют высокомолекулярные вещества, как, например, натриевая соль карбооксиметилцеллюлозы, альгинат натрия и др. Добавление незначительного количества таких коллоидных полиэлектролитов разжижает и пептизирует глинистые суспензии.

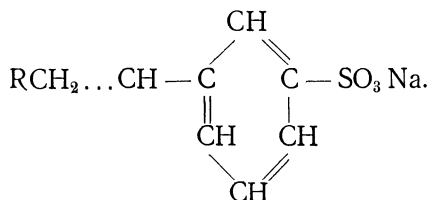
При увеличении концентрации высокомолекулярных коллоидных полиэлектролитов в шликерной суспензии возникает достаточно прочная устойчивая коагуляционная структура, не расслаивающаяся даже при длительном выстаивании благодаря образованию прочной коагуляционной решетки органических молекул, находящихся в жидкой фазе между минеральными частицами. При совместном введении щелочных и высокомолекулярных пептизаторов количество щелочей сокращается, что продлевает срок службы форм. Наличие в составе пластификатора высокомолекулярных органических пептизаторов увеличивает пластическую прочность коагуляционной структуры отлитых заготовок, при некотором повышении их влажности по сравнению с неорганическими пептизаторами, и механическую прочность конденсационной структуры высохших заготовок. В противоположность действию анионо-активных натриевых солей карбооксиметилцеллюлозы, альгиновой кислоты и т. д. добавка незначительного количества метилцеллюлозы, имеющей в растворе слабый положительный заряд, вызывает коагуляцию отрицательно заряженных частиц глины. При большем содержании метилцеллюлозы суспензия флокулированных частиц стабилизируется вследствие структурирования жидкой фазы.

Свойства шликеров безглинистых масс также зависят от состава и строения дисперсионной среды. С повышением ее вязкости увеличивается устойчивость и ухудшается текучесть, влагоотдача и способность обезвоздушиваться. Вязкость водных растворов высокомолекулярных соединений, являющихся дисперсионной средой шликеров, зависит от концентрации и степени полимеризации связующих веществ. Наличие в среде органических ПАВ, уменьшающих толщину диффузных водных оболочек, способствует разжижению суспензии. Сорбция гетерополярных поверхностно-активных

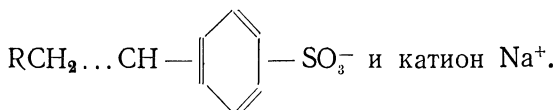
веществ на частицах твердой фазы сообщает частицам заряд, обуславливающий устойчивость.

В зависимости от собственного заряда частиц оптимальное разжижение достигается введением анионо-активных или катионо-активных веществ. Содержание поверхностно-активных веществ в шликере строго определено. Оно зависит от величины и свойств сорбирующей поверхности твердой фазы. Наилучшее разжижение достигается при смачивании поверхностно-активным веществом всей поверхности твердой фазы мономолекулярным слоем. При избытке ПАВ происходит перезарядка поверхности, сопровождаемая коагуляцией с получением твердых осадков. При их недостатке смачивание происходит только частично, суспензия получается малоподвижной и неустойчивой.

Как показала М. А. Соколова, при отрицательном заряде частиц одним из лучших поверхностно-активных веществ для получения устойчивой медленно расслаиваемой суспензии с хорошей текучестью при пониженном содержании воды является сульфанол — анионо-активное ПАВ. Сульфанол представляет собой продукт алкилирования сульфобензолной кислоты:



В воде сульфанол диссоциирует на гидрофобный макроанион:



При введении сульфанола в составе пластификатора макроанионы сульфанола сорбируются на поверхности керамических частиц, сообщая им отрицательный заряд.

На рис. 10-4 приведена схема строения мицеллы частицы массы с сорбированным анионо-активным веществом — сульфанолом. Количество сульфанола выбирается из соображений получения необходимой устойчивости шликерной суспензии.

Обычно для разжижения суспензии титанатных и цирконатных безглинистых материалов сульфанол вводится в количестве 0,3—0,6% от веса сухой массы. При недостатке сульфанола шликер получается столь вязким, что плохо течет и не заполняет полностью гипсовые формы; при оптимальном содержании сульфанола шликер маловязок, хорошо течет и заполняет форму. Такой шликер активно отдает воду с равномерным набором черепка заготовок. При избытке сульфанола влагоотдача ухудшается, скорость фильтрации сни-

жается и увеличивается остаточная влажность набранных заготовок. Вследствие этого уменьшается пластическая прочность отлитых заготовок и возникает их деформация во время слива избытка шликера, разъема форм и извлечения заготовок.

Количество вводимого ПАВ, согласно М. А. Соколовой, зависит также от свойств твердой фазы. Наличие в ее составе свободных окислов щелочноземельных металлов вызывает необходимость повышения количества вводимой добавки. Это может быть объяснено образованием нерастворимых коллоидных солей, вследствие чего уменьшается количество активных анионов, могущих сорбироваться на твердой фазе.

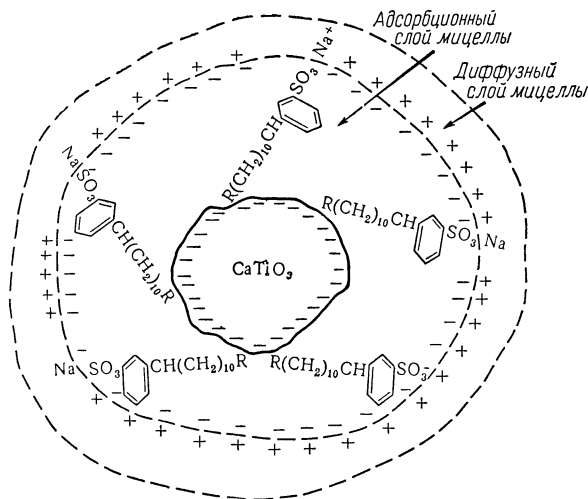


Рис. 10-4. Схема строения частицы мицеллы титаната кальция с сорбированным ПАВ — сульфанолом.

При отливке шликеров, пептизированных сульфанолом, структура полученных заготовок очень плотна и плохо проводит воду, что мешает набору толстостенных заготовок. Набранная масса легко отделяется от формы и хорошо сушится без растрескивания. Однако как влажные, так и высушенные заготовки обладают очень малой механической прочностью, недостаточной для станочной обработки ($\sigma_{\text{н}} \leq 3 \text{ кг/см}^2$). Для увеличения прочности структуры заготовок в состав жидкой фазы добавляются растворимые в воде связующие вещества (поливиниловый спирт, мочевино-формальдегидные смолы, сахара). Добавление растворимых связок повышает устойчивость шликеров, но увеличивает их загустеваемость и ухудшает водоотдачу. Чтобы предотвратить ухудшение литейных свойств вследствие загустеваемости шликера, органические связующие вещества иногда вводятся в шликер как один из компонентов твердой фазы. Такими веществами являются твердые феноло-анилино-формальдегидные

смолы. Их связующее действие проявляется после сушки и термообработки заготовок в результате плавления частиц связки и смачивания расплавом частиц массы.

Применение в качестве суспензирующих добавок поверхностно-активных органических полиэлектролитов (натриевые соли карбоксиметилцеллюлозы, альгиновой и полиакриловой кислот) обеспечивает суспензирование массы с получением устойчивого текучего шликера и связывание свеженабранных и высушенных заготовок.

От наличия поверхностно-активных веществ зависит поверхностное натяжение на границе с воздухом, определяющее воздухоудерживающую способность. Так, сульфанола и другие анионогенные вещества повышают поверхностное натяжение, а спирты, особенно высшие, — понижают.

Соотношение твердой фазы и жидкой дисперсионной среды в литьевых шликерах зависит от удельной поверхности и физико-химических свойств твердой фазы, вязкости и состава жидкой дисперсионной среды. При избытке твердой фазы теряется текучесть суспензии и резко возрастает ее вязкость, система коагулирует. При избытке жидкой фазы теряется устойчивость суспензии и замедляется скорость набора черепка. Для сокращения времени отливки содержание жидкой фазы должно быть как можно меньшим, однако достаточным для получения необходимой текучести шликера. Технология приготовления шликера должна обеспечивать образование однородной тонкодисперсной суспензии постоянного состава.

Шликеры глинистых материалов (фарфор, корундо-муллит, целъзиан) целесообразно готовить прессовым способом, так как при фильтр-прессовании с водой уходят растворимые щелочноземельные катионы, ухудшающие технологические свойства шликера.

Шликеры безглинистых материалов готовятся беспрессовым способом. Помол массы производится вместе с поверхностно-активными веществами, интенсифицирующими помол и стабилизирующими вновь образуемую поверхность. Массы на основе спеков с удельным весом более 4 г/см^3 иногда предварительно измельчаются сухим вибропомолом до размера частиц меньше 5 мк и только затем домальваются мокрым помолом с ПАВ.

Шликеры радиокерамических материалов всегда должны вакуумироваться. При удалении газовых включений улучшается текучесть и водоотдача шликера, уменьшается тиксотропия и расслаиваемость. При отсутствии вакуумирования шликера имеющиеся в нем пузырьки воздуха оказываются включенными в набранный черепок, что ведет к ухудшению электрической прочности изготавливаемых изделий. Особенно трудно происходит обезвоздушивание шликера при отливке тонкостенных пленочных заготовок. Трудность обезвоздушивания обусловливается повышенной вязкостью шликеров с органическими связующими веществами. В этом случае целесообразно длительное вакуумирование шликера с уменьшенной вязкостью и уменьшенным содержанием твердой фазы при повы-

шенной температуре и перемешивании или вибрационной обработке. Необходимые технологические свойства шликера обеспечиваются постепенным испарением избыточного количества жидкости.

10-6. ЛИТЬЕ В ПОРИСТЫЕ ФОРМЫ

Литье в пористые, главным образом гипсовые, формы является основным и наиболее старым способом образования заготовок из водных шликеров. Этот способ основан на свойстве пористых тел отсасывать часть воды из шликера за счет капиллярного действия и диффузионных процессов.

Набор черепка — образование структуры заготовки — является фильтрационным процессом. Его течение определяется коэффициентами диффузии воды в шликере, набираемой заготовке и форме.

Кроме гипсовых форм для литья применяются также пористые керамические формы (керамика, обожженная на «бисквит») и пористые пластмассовые формы. По завершении фильтрационного процесса набора черепка диффузия воды из заготовки в форму продолжается. Уменьшение влажности набранной заготовки вызывает уменьшение ее объема, т. е. усадку. Благодаря усадке заготовка отделяется от стенок формы. В случае тонкодисперсной керамической массы, не содержащей глинистых веществ, а также при наличии водорастворимых связующих веществ вместе с отсасываемой водой в форму диффундируют связующие вещества и тончайшие фракции массы, засоряя поры формы и вызывая прилипание заготовки к форме. Для предотвращения этого эффекта поверхность формы припудривается крупнозернистыми порошками.

Недавно в США предложен способ предотвращения прилипания заготовок к форме посредством нанесения на поверхность форм пористых органических пленок из водного раствора. Они задерживают твердые частицы массы и крупные макромолекулы связующего вещества, но пропускают воду. После отливки пленка усаживается и извлекается из формы вместе с заготовкой.

В зависимости от свойств массы и толщины набираемой заготовки применяют сливной или наливной способы отливки.

При сливном способе после набора на внутренней стороне формы слоя массы требуемой толщины оставшийся шликер выливается из формы. При наливном способе залитый в форму шликер остается в ней до тех пор, пока отфильтрованная масса не заполнит всю полость формы. По мере надобности в форму подаются дополнительные порции шликера.

Для оформления заготовок с внутренней полостью наливным способом в форму вставляется пористый сердечник. Диффузия воды из шликера происходит одновременно в форму и в сердечник, благодаря чему заготовка набирается с удвоенной скоростью.

Заготовки из безглинистых материалов, структура которых набирается быстро, отливаются преимущественно сливным способом. Шликеры, содержащие значительное количество минеральных

пластичных, отливаются преимущественно наливным способом, так как образование структуры происходит очень медленно. Скорость набора черепка, т. е. образования структуры заготовки, обусловливается составом и свойствами шликера, свойствами пористой формы и условиями отливки.

Фильтрационный процесс набора заготовки, по Адкоку и Довалю, зависит от поверхности твердой фазы, пористости формы, температуры шликера и разности давлений в шликере и форме согласно формуле

$$\frac{h^2}{\tau} = \frac{2\Delta p g \Pi^2}{5S_{уд} \eta (1 - V)(1 - \Pi)^2},$$

где h — толщина набираемого слоя;

τ — время набора;

Π — пористость материала;

$S_{уд}$ — удельная поверхность твердой фазы;

Δp — разность давлений в шликере и форме;

V — объем суспензии;

g — ускорение силы тяжести;

η — вязкость.

Гранулометрический и минералогический составы массы определяют ее водоудерживающую способность и диффузию воды в шликере и набираемой заготовке. С ростом дисперсности массы скорость фильтрации уменьшается, а остаточная влажность заготовки увеличивается. Особенно сильно замедляется скорость набора черепка при наличии тонкодисперсных пластичных глин. В меньшей степени скорость структурообразования зависит от свойств жидкой фазы, ее количества и вязкости, содержания и свойств электролитов, поверхностно-активных веществ, связующих веществ и прочих добавок. Замена щелочных электролитов — соды и жидкого стекла — торфяными вытяжками жидким стеклом обеспечивает увеличение текучести при меньшей влажности, в два раза сокращает время набора и уменьшает остаточную влажность набранной заготовки. Высокомолекулярные связующие вещества замедляют влагоотдачу и увеличивают влажность шликера и остаточную влажность заготовки. Пористость формы и энергия смачивания материала формы также влияют на коэффициент диффузии воды в форме и скорость обезвоживания.

Скорость набора заготовок может быть увеличена изменением условий отливки — некоторым повышением температуры формы и шликера, приложением к поверхности шликера избыточного давления, вакуумированием формы, вибрацией шликера и формы, а также совместным действием этих факторов.

При подогреве шликера уменьшается вязкость жидкой среды и степень гидратации глинистых частиц. При повышении температуры от 5 до 30—40° С вязкость суспензии снижается в три раза. Каждые 10° С подогрева шликера уменьшают время набора черепка на 15—30%, однако подогрев шликера свыше 30—40° С недопу-

стим, так как вследствие резкого ускорения броуновского движения происходит тиксотропная коагуляция шликера, не позволяющая заливать форму.

Подогрев шликеров до 50°C может быть использован только в сочетании с вибрационным разрушением тиксотропной структуры в шликерном распределителе и в форме. Вибрационная обработка шликера, подогретого до 50°C , обеспечивает быстрое удаление влаги и дает возможность сократить скорость набора в четыре-пять раз по сравнению с набором при комнатной температуре. При этом сокращается остаточная влажность набранной заготовки и увеличивается ее пластическая прочность. Вследствие более правильной структуры механическая прочность высушенной заготовки увеличивается на 20—25% и улучшаются электрические характе-

ристики изготавливаемых конденсаторов.

Вибрационная обработка эффективна только при большей интенсивности вибрации. Наиболее заметное действие вибрации при подогреве шликера до температур структурообразования (рис. 10-5).

В США предложен способ еще большего ускорения процесса образования структуры черепка из водных шликеров за счет действия очень больших ускорений при центробежном литье. Толстостенные цилиндрические заготовки оформляются в пористых

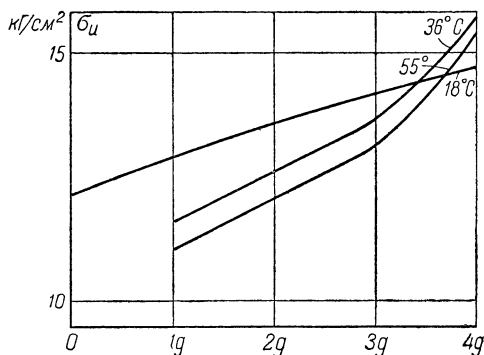


Рис. 10-5. Зависимость предела прочности при изгибе заготовок, отлитых из водных шликеров, от ускорения вибрации при различных температурах шликера (по Элькин-сону и Туманову).

формах. Вода под действием центробежных сил быстро просачивается через стенки формы и выходит наружу. Для получения тонкостенных цилиндрических заготовок используются металлические формы. Вода при центрифугировании отжимается из массы в середину формы и выливается после окончания формования. Оптимальная скорость центрифугирования зависит от диаметра формы. Для цилиндров диаметром 50 мм она равна 3450 об/мин, диаметром 125 мм — 1200 об/мин.

Фильтрационный процесс набора черепка может быть ускорен также за счет увеличения перепада давлений на стенке формы, т. е. в порах формы и в шликере на границе с формой (рис. 10-6). Перепад возможно увеличивать как за счет создания разрежения в порах формы (вакуумирования формы), так и за счет наложения на шликер избыточного давления. Особенно сильно ускоряется процесс при совместном наложении давления на шликер и ваку-

умировании формы. Вакуумироваться может вся наружная поверхность формы или только часть ее. Увеличение перепада давлений способствует повышению плотности и прочности и уменьшению остаточной влажности структуры заготовки, однако правильность упаковки частиц не улучшается.

Обдувание наружной поверхности гипсовых форм теплым воздухом способствует более интенсивному отводу воды с поверхности форм, а следовательно, и повышению перепада влажностей. Благодаря этому увеличивается скорость диффузии воды в форме и скорость отбора влаги из шликера. При отливке на конвейере с обдуванием движущихся форм теплым воздухом возможно достигнуть равновесия процессов влагоотдачи от шликера к форме и от формы к воздуху, что позволит исключить дополнительную операцию сушки форм.

Использование гипсовых форм для литья при вибрации, подогреве и высоких перепадах давлений неудобно вследствие их малых прочности и оборачиваемости. В этих случаях удобно применять высокопрочные пластмассовые формы, обладающие малым весом и большой оборачиваемостью. Такие формы могут промываться от загрязнений.

10-7. ЛИТЬЕ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОДЛОЖКИ

Керамические заготовки для малогабаритных низковольтных конденсаторов и других тонкостенных керамических деталей изготавливаются способом литья шликера с гидроорганическими связующими веществами на органические подложки. В качестве связующих веществ используются различные высокомолекулярные вещества. Для водных шликеров применяется поливиниловый спирт, метилцеллюлоза, натрий- или аммоний-карбооксиметилцеллюлоза, а для неводных органических шликеров — ацетилцеллюлоза, этилцеллюлоза, полиамидные и другие синтетические смолы, образующие вязкие коллоидные растворы в соответствующих растворителях. Для уменьшения содержания жидкой фазы в состав шликеров вводятся соответствующие поверхностно-активные вещества. С целью увеличения эластичности пленки и замедления усадки при воздушной сушке в состав пластификатора добавляются многоатомные спирты — глицерин, этиленгликоль, пентаэритрит. Для предот-

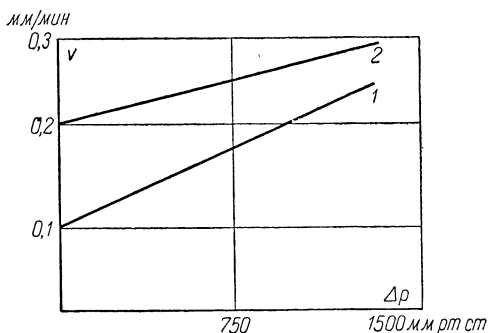


Рис. 10-6. Зависимость скорости набора черепка в гипсовых формах от перепада давления над шликером и в форме.

1 — шликер глинистой массы; 2 — шликер отощенной массы.

вращения коробления во время воздушной сушки при очень тонких порошках в водные шликеры иногда вводятся и полисахариды — декстрин и сахар в количестве 1—3%. Для уменьшения поверхностного натяжения и улучшения обезвоздушивания добавляются также высшие спирты. При наличии в составе массы свободных окислов щелочноземельных металлов в шликер добавляется уксусная кислота в количестве, необходимом для их нейтрализации.

Шликер, предназначенный для отлива пленок, обязательно вакуумируется при разрежении 750—760 мм рт. ст. Особенно тщательно должны вакуумироваться шликеры, предназначенные для отливки пленок толщиной 100 мк и ниже.

Массы, предназначенные для приготовления литейного шликера, должны быть тонкодисперсными (остаток на сите № 0056 не более 0,02%). Основная фракция массы должна состоять из зерен размером от 10 до 30 мк; масса для отливки пленок толщиной менее 100 мк должна иметь частицы размером от 5 до 20 мк. Более высокая дисперсность массы приводит к короблению отлитой пленки из-за трудности удаления воды.

Литье шликера производится на органическую подложку — органическое стекло или полистирол. В качестве подложки могут применяться как листовые полимерные материалы, так и тонкослойные пленочные покрытия, нанесенные из раствора на металлические листы. Органическая подложка перед нанесением керамической суспензии промывается 3—4-процентным водным раствором борной кислоты, затем горячей водой с мылом и вытирается насухо. Отливка пленки производится с помощью специальной фильеры, движущейся вдоль органической подложки.

В резервуар фильеры загружается шликер. При движении фильеры с резервуаром шликер полосой отливается на подложку. Толщина отливаемой пленки регулируется высотой поднятия фильеры и может контролироваться установленным на ней нониусом. Пленка вместе с подложкой подсушивается на воздухе в течение 3—4 час или в термостате при температуре 50—60° С. Остаточная влажность пленки должна составлять 1,5—4%. Очень тонкие пленки подсушиваются в сушильных камерах при повышенной влажности.

Высохшая пленка снимается с подложки и разрезается на заготовки нужных размеров особыми приспособлениями. Обжиг заготовок производится на ровных подставках, не реагирующих с материалом пленки.

10-8. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Электрофоретическое образование заготовок из шликера основано на направленном движении заряженных частиц керамической массы под действием электрического поля и осаждений их на противоположно заряженном электроде. Электрофорез производится посредством постоянного или импульсного электрического тока, пропускаемого через шликер; так как электрофоретический потен-

циал частиц может иметь положительное или отрицательное значение, то в электрическом поле частицы могут двигаться или к аноду (а н а ф о р е з), или к катоду (к а т а ф о р е з).

В керамической технологии обычно используется анафорез, так как он позволяет набирать сравнительно толстые и более плотные слои массы, в то время как при катафорезе можно получать только тонкие и менее плотные слои. Анод электрофоретической установки имеет конфигурацию, соответствующую оформляемой заготовке, а катод — обеспечивающую требуемую плотность тока.

Установка для электрофоретического формования состоит из трансформатора Tr , выпрямителя B и электролизатора из катода и формы-анода (рис. 10-7).

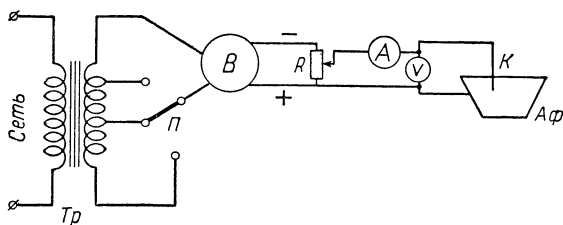


Рис. 10-7. Схема установки для электрофоретического (анафоретического) набора заготовок из шликеров.

Tr — трансформатор; $П$ — переключатель; B — выпрямитель; R — реостат; A — амперметр; V — вольтметр; K — катод; $Аф$ — анод-форма.

Форма-анод может изготавливаться из металла или из металлизированной пористой пластмассы. В зависимости от состава массы для изготовления форм и металлизации используют свинец, никель, цинк, медь и различные сплавы. Может быть применено также железо, покрытое слоем кобальта. Для предотвращения прилипания массы к форме поверхность формы смазывают смесью из минерального или растительного (касторового) масла (50—75%), глицерина (18—25%) и графита (до 30%). Еще лучше достигается отделение набранной заготовки при кратковременном пропускании тока в обратном направлении. При этом между формой и заготовкой образуется слой воды, облегчающий извлечение заготовки.

Электропроводность суспензии складывается из электропроводности мицелл и жидкости.

Эквивалентная электропроводность численно определяется формулой Смолуховского:

$$\Lambda = \frac{6\pi\eta n(r+h)v^2}{N},$$

где η — вязкость среды;

n — число заряженных частиц в 1 см^3 шликерной суспензии;

r — средний радиус частиц;

h — толщина двойного электрического слоя;
 N — число Авогадро;
 v — скорость электрофоретического переноса при напряженности поля 1 в/см.

Основной характеристикой является скорость переноса, зависящая от потенциала частиц, напряжения, диэлектрической проницаемости и вязкости жидкой фазы.

Скорость движения частиц в электрическом поле определяется следующей формулой:

$$v = \frac{\varepsilon E \xi}{4\pi\eta \cdot 9 \cdot 10^4},$$

где ε — диэлектрическая проницаемость жидкости;
 η — вязкость среды;
 ξ — потенциал частиц;
 E — напряженность электрического поля.

Температура шликера непосредственно влияет на диэлектрическую проницаемость и на вязкость жидкой фазы, а следовательно, и на скорость набора черепка. Последняя возрастает с увеличением температуры (рис. 10-8). Однако при повышенной температуре качество набранного черепка ухудшается (возрастает пористость).

Особенно быстро наступает ухудшение при электрофорезе шликеров безглинистых материалов вследствие увеличения пенообразования, вызываемого сульфанолом при повышении температуры.

Ухудшение качества черепка при повышении температуры шликера для масс, не содержащих сульфанола, вызвано, согласно И. С. Кайнарскому и К. Б. Малиновскому, выделением на аноде значительного количества кислорода вследствие электролиза воды.

Скорость набора сильно зависит также от напряженности электрического поля (рис. 10-9). Хороший черепок, как показала А. Н. Свердлова, может быть получен в сравнительно узком интервале напряженностей поля. При очень малых напряженностях поля набирается плотный тонкий слой, пристающий к форме-аноду. При больших напряженностях поля черепок получается пористый, рыхлый.

Наилучшие результаты при электрофорезе перовскитовой массы соответствуют напряженности поля 2—3 в/см; для цельзиановой массы — соответственно 3—5 в/см.

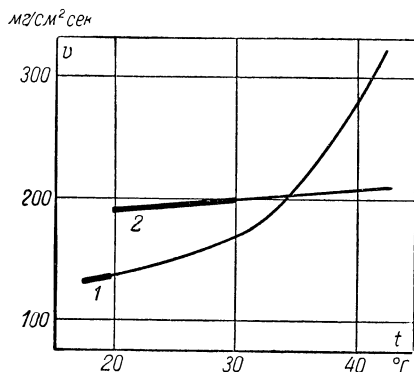


Рис. 10-8. Зависимость средней скорости набора черепка при электрофорезе шликера перовскитовой (1) и цельзиановой (2) масс от температуры. Напряженность поля при электрофорезе шликера перовскитовой массы — 2,5 в/см, цельзиановой — 4 в/см. Утолщенная часть кривых соответствует образованию наиболее высококачественного черепка (по А. Н. Свердловой и И. П. Михайловой).

Применение предельно допустимых плотностей тока и повышение температуры шликера обеспечивают сокращение удельного расхода электроэнергии. Оптимальные условия выбираются в соответствии со свойствами шликера. Параметры литья меняются также в зависимости от концентрации шликерной суспензии. С ростом содержания твердой фазы возрастает скорость набора. Однако при этом необходимо соответствующим образом изменить режимы электрофореза во избежание повреждения поверхности и структуры заготовки, например появления впадин, трещин и отслоений.

Для предотвращения включения в структуру заготовки пузырьков газа рекомендуется форму делать пористой и производить вакуумирование ее при отливке.

Зависимость кинетики формирования заготовки от плотности тока позволяет получать заготовки с переменной толщиной стенки путем изменения конфигурации катода. Скорость электрофоретического набора черепка, так же как и скорость диффузионного набора, уменьшается со временем, однако при электрофорезе это снижение меньше. Время электрофоретической отливки в три-шесть раз меньше, чем отливки в гипсовой форме; особенно заметно сокращение времени при образовании толстостенных заготовок. При электрофоретической отливке замедление скорости образования черепка наблюдается только в течение первых 30 сек набора, после чего скорость изменяется мало.

В результате электрофоретической отливки получают заготовки с меньшими влажностью и усадкой и более высокой прочностью структуры, чем при отливке в пористые формы.

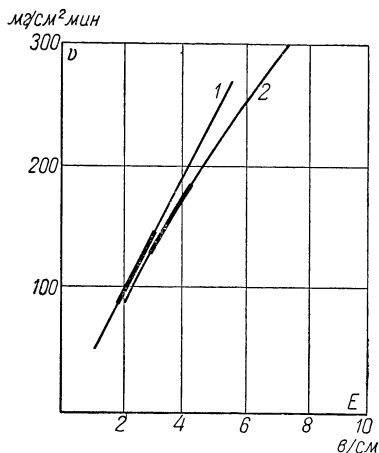


Рис. 10-9. Зависимость средней скорости электрофоретического набора черепка от напряженности электрического поля.

1 — шликер перовскитовый; 2 — шликер цельзиановый. Утолщенная часть кривых соответствует образованию наиболее высококачественного черепка.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ

СУШКА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ОФОРМЛЕННЫХ ЗАГОТОВОК

11-1. ОСНОВЫ ПРОЦЕССА СУШКИ

Сушка есть процесс удаления влаги из керамических шликеров, формовочных полуфабрикатов и заготовок посредством испарения. Она представляет одну из наиболее трудных и ответственных частей

технологического процесса изготовления керамических изделий. Особенно трудна сушка массивных заготовок высоковольтных изоляторов и конденсаторов, изготовленных из пластичного формовочного полуфабриката или литьем в пористые формы. Пластичный формовочный полуфабрикат является коллоидно-капиллярно-пористым телом. В результате процессов тепло- и влагообмена внутри и на поверхности заготовки влажность отдельных ее частей меняется по-разному. Вследствие различия влагосодержания в разных местах заготовки плотности и усадка отдельных ее частей и слоев могут быть неодинаковыми. В результате этого в заготовке возникают

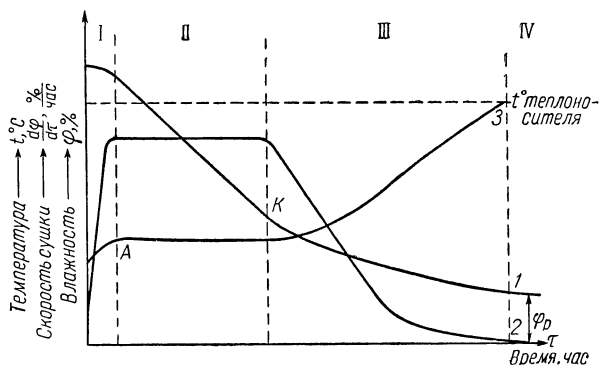


Рис. 11-1. Схема изменения во времени влажности (1), скорости сушки (2) и температуры материала (3).

I — период прогрева; II — период постоянной скорости сушки; III — период падающей скорости; IV — период равновесного состояния.

напряжения, могущие привести к ее растрескиванию. Величина колебаний влажности и степень развития внутренних напряжений в различных частях заготовки зависят от скорости сушки, размера и конфигурации изделия, термо- и влагонепроводности структуры и способа сушки (т. е. от способа передачи тепла).

В процессе сушки влага испаряется с поверхности изделия, и поэтому влажность на поверхности оказывается меньше, чем в глубине заготовки. Из-за пониженной влажности поверхностных слоев влага из глубинных слоев диффундирует к поверхности. Скорость диффузии зависит от влагонепроводности структуры, температуры и перепада влажности между поверхностными и глубинными слоями.

Процесс сушки характеризуется кривыми изменения влажности во времени $\varphi = f(\tau)$ и изменения влажности в единицу времени $\frac{d\varphi}{d\tau} = f(\tau)$ (рис. 11-1). Первую называют кривой сушки, вторую — кривой скорости сушки.

Процесс сушки подразделяется обычно на три основных периода.

I. Период прогрева. При помещении материала в пространство с повышенной температурой материал прогревается.

В конце этого периода (точка *A*) достигается постоянная температура поверхности и равновесие между количеством воспринимаемого тепла и расходом его на испарение.

II. П е р и о д п о с т о я н н о й с к о р о с т и с у ш к и. Этот период наступает по завершении прогрева. Скорость сушки постоянна. Влага, испаряющаяся с поверхности, компенсируется влагой, поступающей из внутренних слоев заготовки. Температура поверхности в этот период не меняется и равна температуре мокрого термометра (кривая *З*). Период постоянной скорости сушки является наиболее ответственным, так как в это время происходит усадка. Скорость сушки остается постоянной до тех пор, пока средняя влажность заготовки не понизится до критической (точка *K*), а влажность на поверхности ее не будет равна гигроскопической. * При критической влажности усадка прекращается. Во время дальнейшей сушки происходит только удаление влаги из пор заготовки.

III. П е р и о д п а д а ю щ е й с к о р о с т и с у ш к и. После достижения критической влажности скорость сушки постепенно уменьшается. Вследствие уменьшения расхода тепла на испарение температура заготовки возрастает, а перепад между температурами поверхности и окружающей среды снижается. По достижении поверхности равновесной влажности, зависящей от свойств материала, температуры и влажности среды, процесс сушки прекращается, температура заготовки становится равной температуре среды.

Во время сушки удаляется не вся вода, содержащаяся в материале, а только часть ее.

Как известно, все формы связи влаги с материалом делятся на три группы:

1) х и м и ч е с к а я с в я з ь — наиболее прочная, не нарушаемая при сушке;

2) ф и з и к о - х и м и ч е с к а я с в я з ь, образующаяся при адсорбции влаги на поверхности и в структуре твердого тела;

3) ф и з и к о - м е х а н и ч е с к а я с в я з ь — связь влаги в макро- и микрокапиллярах, обусловленная поверхностным натяжением и капиллярным давлением.

В процессе сушки удаляется вода, удерживаемая физико-механическими и физико-химическими видами связи.

Механизм сушки влажных материалов, в том числе и керамических, исследовался рядом советских и иностранных ученых. Наиболее подробно механизм сушки изучен в работах проф. А. В. Лыкова и его школы. Согласно А. В. Лыкову, обезвоживание влажных материалов протекает по шести различным кривым сушки, отличающимся формой кривой в период падающей скорости (рис. 11-2). Наиболее проста кривая сушки тощих грубодисперсных материалов, имеющая вид прямой (*I*). Пористые керамические ма-

* Под гигроскопической влажностью понимается влажность заготовки, равновесная с влажностью окружающей среды.

териалы имеют кривые сушки, обращенные выпуклостью к оси абсцисс или к оси ординат (2, 3). Более сложные по структуре влажные материалы, например глина, а также пластичные формовочные полуфабрикаты, которые содержат глину и органические связующие и пластифицирующие вещества, имеют кривые сушки, состоящие из нескольких участков. Они могут иметь линейные участки и участки различной кривизны, обращенные выпуклостями к оси абсцисс и к оси ординат (4, 5, 6). Различная форма кривых сушки объясняется сложностью состава керамических материалов и формовочных полуфабрикатов и разным характером связи влаги с их компонентами.

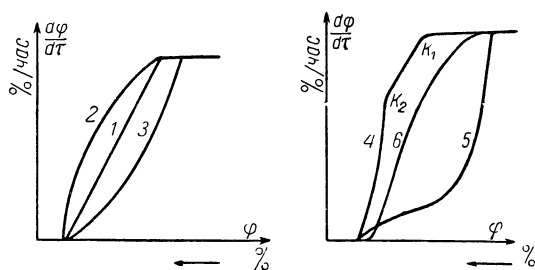


Рис. 11-2. Кривые скорости сушки различных материалов.

Процесс сушки является суммой процессов перемещения влаги внутри материала и удаления влаги с поверхности материала в окружающее пространство. Испарение может происходить не только с поверхности, но и в объеме материала. При поверхностном испарении возникает перепад влажности между поверхностным и глубинным слоями, обуславливающий диффузионное перемещение влаги из глубины материала к поверхности. В случае испарения не только на поверхности, но и в объеме материала, перемещение влаги по структуре происходит как в виде воды, так и в виде пара.

Скорость движения влаги по структуре материала зависит от физико-химических и коллоидных свойств материала, определяющих форму связи влаги с материалом. Перемещение влаги по структуре материала определяется законами влагопроводности и термо-влагопроводности.

При отсутствии перепада температур термо-влагопроводность отсутствует, а перемещение влаги происходит по закону влагопроводности; плотность потока влаги равна:

$$i = -\kappa \text{ grad } \varphi [\kappa \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}],$$

где φ — влажность;

κ — коэффициент влагопроводности.

Коэффициент влагопроводности зависит от физико-химической природы материала, его дисперсности и пла-

стичности. С ростом пластичности глин коэффициент влагопроводности уменьшается. При влажности выше гигроскопической коэффициент влагопроводности зависит только от температуры, а от влажности не зависит. Ниже гигроскопической влажности коэффициент влагопроводности зависит и от влажности, и от температуры.

Термовлагопроводность имеет большое значение при больших градиентах температуры по заготовке. При конвективной сушке теплым воздухом градиент температуры мал и не играет существенной роли. В период прогрева, когда поверхностные слои нагреваются более, чем глубинные, а поверхностное испарение еще незначительно и не создает заметного градиента влажности, термовлагопроводность не только препятствует движению влаги к поверхности, но создает обратный поток от периферии к центру. В дальнейшем при прогреве материала перепад температур становится очень мал, а градиент влажности из-за поверхностного испарения достаточно велик. В этом случае термовлагопроводность практически не влияет на движение влаги от центра к периферии, обусловленное влагопроводностью под действием перепада влагосодержания.

В процессе сушки влага непрерывно подается из глубинных слоев к поверхности. Механизм движения влаги по заготовке зависит от ее структуры.

Согласно А. В. Лыкову, имеются три вида структур, отличающихся характером движения влаги по структуре и усадочными явлениями.

В коллоидной структуре, где вода связана адсорбционными и осмотическими силами, движение воды происходит по закону внутренней диффузии. В периоде постоянной скорости сушки давление пара над телом равно давлению насыщенного пара при температуре материала и не зависит от влажности тела. Первая критическая точка соответствует гигроскопической влажности поверхности, после чего давление пара зависит от температуры и влажности поверхности.

Кривая в области падающей скорости (рис. 11-2) может иметь или форму прямой (1), или быть обращенной выпуклостью к оси ординат (2) при температуре поверхности, близкой к температуре воздуха. Если нет периода постоянной скорости, количество испаряющейся влаги превышает количество подводимой, и сушка происходит по кривой, обращенной выпуклостью к оси ординат (3).

Форма кривых сушки капиллярно-пористых структур, к которым относятся прессованные заготовки из безглинистых материалов с гидроорганическими пластификаторами и тощие сырьевые материалы, — более сложная и состоит из участков равной кривизны (4). Влага к поверхности движется по капиллярам за счет капиллярного давления (точнее, разности между повышенным давлением в наиболее узкой части капилляра и давлением, необходимым для поддержания открытых менисков).

В период постоянной скорости сушки вода по капиллярам непрерывно подается к поверхности, а на ее место по капиллярной системе поступает воздух. Температура поверхности в этот период соответствует температуре влажного термометра. Первая критическая точка K_1 на кривой 4 соответствует началу убывания скорости сушки вследствие уменьшения подачи воды в поверхностный слой из глубинных и соответственного уменьшения его влажности. Вторая критическая точка K_2 соответствует прекращению перемещения и испарения влаги в поверхностном слое и углублению зоны испарения в глубинные слои.

Температура тела в период постоянной скорости близка к температуре мокрого термометра (чуть выше). После первой критической точки температура постепенно возрастает по всему объему материала. После второй критической точки возникает градиент температур в поверхностном слое.

При сушке пластично-эластичных капиллярно-пористых коллоидных тел, к которым относятся пластичные формовочные полуфабрикаты как из глинистых, так и из безглинистых керамических материалов, а также заготовки, оформленные пластическим формованием, штамповкой и литьем в гипсовые формы, — большое значение имеют явления усадки и связанные с ней деформационные процессы. В этих телах подвод влаги к поверхности происходит по капиллярам, размер которых при сушке уменьшается. Вследствие усадки капилляры приобретают коническую форму, причем узкая их часть направлена к поверхности.

Сушка заготовок из пластичного формовочного полуфабриката

При сушке пластичного формовочного полуфабриката и оформленных из него заготовок происходит их усадка. Влага из поверхностных слоев удаляется быстрее, чем из внутренних, и влажность в заготовке распределяется неравномерно. Поэтому усадка отдельных слоев различна, что обуславливает появление внутренних напряжений структуры.

Воздушная усадка протекает в период постоянной скорости и заканчивается при достижении первой критической точки, вследствие чего данный период наиболее опасен.

Непосредственной причиной возникновения внутренних напряжений является то, что более влажные внутренние слои заготовки, усадка которых протекает более медленно, препятствуют усадке внешних слоев. Возникшие напряжения, касательные к поверхности, растягивают изделие снаружи и сжимают внутри. В период падающей скорости после первой критической точки характер напряжения меняется: внутренние слои растягиваются, а наружные сжимаются.

Под действием касательных напряжений начинается растрескивание. Процесс разрушения структуры делится на две части — ча-

стичное (образование микротрещин) и полное (растрескивание заготовки).

Для предотвращения растрескивания должны выбираться режимы сушки, при которых исключаются слишком большие напряжения структуры.

Наиболее трудны и сложны условия сушки свежееотформованных заготовок из пластичного формовочного полуфабриката и заготовок, извлеченных из пористых форм после отливки, имеющих, как отмечалось выше, коллоидно-капиллярно-пористую структуру. Режим сушки таких заготовок выбирается в зависимости от их структуры и формы связи материала с влагой. Он определяется критическим градиентом влажности, который может быть рассчитан по Лыкову:

$$\text{grad } \varphi_k = \frac{\sigma_m (1 + \alpha_y \varphi)}{E \alpha_y l},$$

где σ_m — предельное напряжение сдвига;
 α_y — коэффициент усадки на 1% влаги;
 φ — влажность, %;
 l — длина заготовки;
 E — модуль сдвига.

С уменьшением влажности возрастает прочность структуры (предельное напряжение сдвига σ_m). Особенно резко повышается предельное напряжение сдвига после уменьшения влажности ниже формовочной. Так как значение критического градиента увеличивается с уменьшением влажности, то по мере высушивания заготовок становятся возможными более жесткие режимы сушки. Поэтому критические градиенты должны определяться для наиболее опасного начального периода сушки. Критический градиент у глин сравнительно мал. При добавлении отошающих компонентов критический градиент возрастает по-разному в зависимости от их природы и количества. При избытке тощих веществ критический градиент вновь может снизиться. Критический градиент заготовок из вакуумированного полуфабриката выше, чем из невакуумированного, так как возрастает предельное напряжение сдвига и уменьшается формовочная влажность.

При конвективной сушке заготовок из пластичного формовочного полуфабриката начальный этап ее рекомендуется проводить при комнатной температуре или при температуре не намного выше комнатной. Такой режим хотя и уменьшает скорость сушки, но улучшает выравнивание влагосодержания по всему объему заготовки. При малой скорости поверхностного удаления влаги в поверхностные слои заготовки в результате диффузии из глубинных слоев поступает такое же количество влаги, какое ушло, благодаря чему усадка протекает одновременно по всему объему заготовки и не возникают внутренние напряжения в ее структуре. Скорость движения теплоносителя в этот период также должна быть незначительна. С увеличением скорости его движения интен-

сивность сушки возрастает, а коэффициент влагопроводности остается постоянным. Следовательно, увеличивается градиент влажности в поверхностном слое, вызывающий появление внутренних напряжений.

После частичного удаления влаги из заготовки пластическая прочность ее структуры резко возрастает и увеличивается значение критического градиента. Поэтому дальнейшую сушку можно осуществлять при более высоких значениях температур и скорости теплоносителя.

С повышением относительной влажности воздуха ϕ_v интенсивность сушки снижается. Рост температуры теплоносителя повышает скорость сушки, но приводит к появлению внутренних напряжений структуры. В искусственных сушилках начальная температура и влажность теплоносителя часто берутся слишком высокими. Это ухудшает условия сушки и понижает пластическую прочность структуры, так как при первом соприкосновении влажного теплоносителя с холодной заготовкой на ее поверхности конденсируются пары воды, диффундирующие в заготовку и разжижающие ее. Вследствие этого уменьшается предельное напряжение сдвига структуры и возрастает опасность ее разрушения при превышении критического градиента, величина которого при разжижении уменьшается.

Сушка прессованных заготовок

Сушка заготовок, отпрессованных из пресспорошков с гидроорганическими и глинисто-водными пластификаторами, подчиняется иным законам, чем сушка заготовок из пластичного формовочного полуфабриката.

При сушке последних брак может возникнуть только в период постоянной скорости, а период падающей скорости определяет общую продолжительность сушки. При сушке прессованных заготовок весь процесс происходит в период падающей скорости.

Несмотря на это, при неосторожной сушке прессованных заготовок брак встречается довольно часто, даже при сравнительно невысокой их исходной влажности (6—15%), при которой отсутствует растрескивание заготовок из пластичного полуфабриката. Это объясняется ролью воды в связывании и механической прочности структуры прессованной заготовки.

Структура заготовки после прессования находится в напряженном состоянии. Прочность структуры обуславливается поверхностным натяжением воды, связью между гидратными оболочками и молекулярным взаимодействием между сближенными частицами массы. При нагреве материала в отдельном случае (без сушки) поверхностное натяжение и силы взаимодействия между гидратными оболочками уменьшаются. Одновременно возрастает давление массы и паров воды в порах, вызывающее повышение внутренних напряжений структуры.

Картина еще более осложняется в реальном случае при помещении холодной заготовки в камеру с нагретым влажным теплоносителем. При соприкосновении влажного теплого воздуха с заготовкой на ее поверхности конденсируется влага. Она заполняет капилляры поверхностного слоя и препятствует выходу из глубинных слоев расширяющихся при прогреве паров воды и воздуха. Так как при конденсации в заготовке создается обратный градиент влажности (поверхностная влажность больше глубинной), влага по капиллярам движется внутрь заготовки, сжимая заключенный в порах воздух. В результате повышения влажности поверхностных слоев и давления воздуха в центральных слоях заготовки возрастают возникшие при прессовании внутренние напряжения. При превышении ими предела прочности происходит растрескивание.

Таким образом, брак при сушке прессованных заготовок вызван ростом внутренних напряжений в структуре вследствие увеличения давления воздуха и паров воды внутри заготовки и объемных изменений поверхностных слоев при уменьшении прочности влажной структуры из-за набухания и нагрева. Исходя из этих соображений, сушку прессованных заготовок часто также рекомендуют производить в два приема: сперва на воздухе при обычной температуре и только затем в сушильных устройствах. Однако такой режим связан с увеличением длительности процесса и необходимых рабочих площадей.

Более целесообразно сушить заготовки в один прием сухим теплоносителем при повышенной температуре или в радиационных сушилках. При этом отсутствие поверхностной конденсации влаги позволяет воздуху беспрепятственно выходить по капиллярам из глубинных слоев заготовки. Удаление влаги уменьшает размеры капилляров и расстояние между твердыми частицами. При сближении частиц возрастает действие молекулярных сил между ними, а следовательно, и прочность заготовки. В процессе сушки надо следить, чтобы влажность теплоносителя, особенно в начальный период, была незначительной и удаление влаги происходило одновременно по всей поверхности изделия.

Окончательная температура сушки, особенно при наличии органических связующих веществ, не должна быть очень велика, чтобы не допускать их разложения. Однако она должна быть достаточной, чтобы достигнуть требуемой для механической обработки прочности.

Сушка штампованных заготовок

Сушка штампованных заготовок занимает промежуточное положение между сушкой заготовок из пластичного формовочного полуфабриката и сушкой прессованных заготовок.

Капиллярно-пористая коллоидная структура штампованных заготовок имеет меньшую влажность и большую пластическую прочность, чем структура пластичного формовочного полуфабриката.

Это позволяет производить их сушку при большей скорости и более высоких градиентах температуры и влажности, чем заготовок из пластичного формовочного полуфабриката.

11-2. СПОСОБЫ СУШКИ И КОНСТРУКЦИИ СУШИЛОК

Радиокерамические массы и заготовки керамических радиодеталей сушатся в различных сушилках периодического и непрерывного действия, основанных на пяти способах сушки: конвективном, термokonтактном, радиационном, высокочастотном и электрokonтактном.

При конвективном способе сушки тепло, необходимое для испарения влаги, передается газообразным теплоносителем — воздухом или дымовыми газами. Вода при конвективной сушке испаряется с заготовки за счет разности парциальных давлений водяных паров на поверхности материала и в воздухе.

При конвективной сушке движение влаги по заготовке происходит медленно, только в результате перепада влажности; плохой прогрев центральных слоев затрудняет ее движение. Высыхание поверхностных слоев при неизменной или мало меняющейся влажности внутренних слоев вызывает растяжение наружных и сжатие центральных слоев заготовки, в структуре которой возникают внутренние напряжения.

С повышением интенсивности сушки возрастает перепад влажности и величина внутренних напряжений; поэтому для предотвращения растрескивания сушка отформованных заготовок из пластичного формовочного полуфабриката в конвективных сушилках производится очень медленно — до нескольких сотен часов (при сушке крупногабаритных высоковольтных изоляторов).

Для ускорения конвективной сушки в камерных сушилках предложен прерывистый (осциллирующий) режим сушки, при котором после прогрева материала подается холодный сухой воздух, охлаждающий поверхностные слои и создающий положительный температурный градиент, способствующий движению влаги к поверхности. Конвективный способ широко применяется для сушки керамических масс (особенно при распылении) и заготовок.

При термokonтактном, обычно называемом просто контактном, способе тепло массе или заготовке передается от соприкасающейся с ними горячей поверхности. Этот способ применяется для сушки керамических масс в атмосферных или вакуумных вальцовых и цилиндрических, а также камерных контактных сушилках. Температурный градиент создается как за счет одностороннего подогрева, так и за счет понижения температуры, вызванного испарением влаги с открытой поверхности материала. В вакуумных контактных сушилках можно, не создавая высокой температуры, получить большой ее градиент.

В керамической технологии контактные сушилки применяются редко, только для сушки сырьевых материалов. Однако механизм контактной сушки частично используется и в конвективных сушилках, где подставки и прокладки под высушиваемыми изделиями нагреваются более сильно, чем сами изделия, охлаждающиеся вследствие испарения влаги.

При радиационном (лучистом) способе сушки тепло массе или изделиям передается инфракрасными лучами от электрических ламп или нагретых излучающих поверхностей.

Сушка термонизлучением основана на способности материала поглощать лучистую энергию инфракрасных лучей, которая на его поверхности (в капиллярно-пористых телах — в небольшой поверхностной зоне) превращается в тепловую.

Принципиальное отличие радиационной сушки от конвективной состоит в том, что при последней теплообмен между теплоносителем и материалом лимитируется большим тепловым сопротивлением граничного паро-воздушного слоя. При радиационной сушке это сопротивление отсутствует, что облегчает передачу тепла материалу. Исключаются также потери, связанные с нагревом теплоносителя. Большая часть излученной энергии поглощается в поверхностном слое, а внутренние слои нагреваются за счет теплопроводности. В радиационных сушилках можно сушить керамический полуфабрикат по значительно более интенсивному режиму, чем в конвективных. При конвективной сушке удаление влаги происходит со всех сторон заготовки, а центральная часть остается влажной, что приводит к появлению больших внутренних напряжений между претерпевающими усадку наружными и остающимися неизменными внутренними слоями.

При односторонней радиационной сушке процессы прогрева, удаления влаги и усадки проходят последовательно от одной стороны заготовки, нагреваемой падающими лучами, к противоположной. Разница усадки соседних слоев мала. Поэтому даже при более интенсивном и быстром прогреве облучаемой поверхности опасность возникновения внутренних напряжений, а следовательно, и растрескивания меньше.

Широкие возможности сушки керамических заготовок излучением обуславливаются сравнительно большой теплопроводностью керамических материалов, относительно малой толщиной большинства радиокерамических деталей, способностью керамики выдерживать высокие температуры и удобством равномерного облучения заготовок сложной конфигурации.

Для сушки влажных керамических масс наиболее рациональны сушилки с низкотемпературными панельными излучателями из металла или керамики, нагреваемые горелками, электрическим током или топочными газами до 400—900° С. Радиационные туннельные и конвейерные сушилки с такими нагревателями дешевле и проще, чем конвективные, и обеспечивают более быстрое высококачественное высушивание.

Так как при интенсивном облучении возникает большой перепад влажности по толщине, но к горячей поверхности влага изнутри не поступает, то А. В. Лыков предложил и м п у л ь с н ы й р е ж и м с у ш к и, состоящей из коротких периодов облучения и длительных перерывов, во время которых температура усредняется и влага диффундирует к поверхности.

В настоящее время в производстве керамических радиодеталей радиационная сушка в вертикальных цилиндрических сушилках используется для быстрой подсушки тонкостенных трубчатых заготовок непосредственно после протяжки (до приемки на лоток).

При высокочастотном способе сушки и нагрев заготовок, помещенных в поле высокой частоты (для керамики — не ниже 5 Мгц), осуществляется за счет диэлектрических потерь. Тепло возникает непосредственно в заготовках, помещенных между обкладками конденсатора. Материал прогревается одновременно по всей массе. Благодаря наличию тепло- и влагообмена между поверхностью материала (заготовки) и средой температура внутри материала растет быстрее, чем на его поверхности. В результате возникает температурный градиент, который можно регулировать изменением частоты и напряженности поля. Повышенная температура центральной части ускоряет диффузию влаги из центра к поверхности. Перепад температур по толщине вызывает термодиффузионный поток влаги, направленный от центра к периферии, совпадающий с направлением потока за счет влагопроводности, что способствует еще большему ускорению сушки.

При высокочастотной сушке отсутствует большой градиент влажности между поверхностными и глубинными слоями, а следовательно, нет и опасных внутренних напряжений. При высокочастотной сушке, так же как и при конвективной, на кривой сушки имеется период постоянной скорости, в течение которого внутри материала и на его поверхности поддерживается постоянный градиент температуры. С удалением влаги градиент температуры возрастает, однако скорость сушки уменьшается, так как падает влажность заготовок и нагрев за счет диэлектрических потерь уменьшается.

Высокочастотная сушка перспективна при изготовлении толстостенных керамических изделий, длительность обезвоживания которых сокращается в десятки раз по сравнению с сушкой в конвективных сушилках. При этом обеспечивается одновременное и равномерное просыхание по всему сечению заготовок и ликвидируется брак по деформации и растрескиванию.

Отрицательными сторонами, ограничивающими применение высокочастотной сушки, являются сложность и высокая стоимость оборудования и сравнительно большой расход электроэнергии, достигающий до 15 квт · ч на 1 кг испаренной воды.

При электроконтактном способе сушки, основанном на электропроводности влажных керамических заготовок, тепло выделяется непосредственно в заготовке при пропускании через нее переменного электрического тока промышленной

частоты. Температура поверхности высушиваемых электроконтактным способом заготовок ниже, чем температура в их центре, так как поверхность охлаждается за счет испарения влаги. Такой теплоперепад определяет движение потоков тепла и влаги по заготовке в одном направлении от центра к поверхности, что создает оптимальные условия для сушки. Меняя величину тока, можно регулировать перепад температуры и скорость сушки заготовок.

Особенно удобна контактная электросушка для изделий с разной толщиной стенок. Равномерность сушки достигается посредством установки дополнительных контактов, позволяющих регулировать величину и плотность тока в отдельных частях заготовки.

Ценной особенностью контактной электросушки является саморегулирование процесса — выравнивание неравномерности влажности разных участков заготовки вследствие того, что электрическое сопротивление структуры обратно пропорционально влажности. Поэтому усадка заготовок при электросушке проходит равномерно и в них не возникают внутренние напряжения.

Другой ценной особенностью является то, что при условии поддержания с помощью специальных устройств постоянной величины тока по мере сушки с уменьшением влажности сопротивление возрастает, в результате чего повышается тепловыделение и интенсивность сушки.

Способ электроконтактной сушки более длителен, чем способ высокочастотной сушки, хотя он значительно быстрее конвективного. Заготовки средних и крупных размеров высушиваются электроконтактным способом за 2—3 суток вместо 8—20 и более суток при конвективной сушке. Хотя при высокочастотной сушке такие изделия можно высушивать за 6—8 час, способ электроконтактной сушки несравненно более прост и дешевле. Отпадает необходимость в сложной аппаратуре, резко сокращаются затраты на оборудование, обслуживание и электроэнергию.

Сушилки классифицируются по давлению в рабочей камере, режиму работы, применяемому теплоносителю, направлению его движения и принципу циркуляции, способу нагрева, кратности использования и замены сушильного агента, способу подвода тепла, виду сушильного материала и конструктивным признакам (табл. 11-1).

Одним из основных требований, которым должны удовлетворять сушилки, является равномерность сушки по всему объему рабочей камеры. Степень неравномерности сушки характеризуется различием в конечной влажности высушенных заготовок, расположенных в различных местах камеры, и определяется коэффициентом неравномерности.

Сушилки должны обеспечивать минимальный расход тепла и электроэнергии, максимальную скорость сушки, легкость регулирования параметров и хорошее качество сухих заготовок.

В сушилках непрерывного действия материал и теплоноситель могут двигаться в одном и том же направлении (прямоточные),

Классификация сушильного оборудования

Признак классификации	Типы сушилок
Давление в рабочем пространстве Сушильный агент	Атмосферные и вакуумные Воздушные, на дымовых газах, на смеси воздуха с топочными газами и на перегретом паре
Направление движения сушильного агента по отношению к материалу	Прямоточные (для сушки легкосушимых материалов) Противоточные (для сушки трудносушимых материалов) Перекрестные (движения материала и сушильного агента перпендикулярны) Реверсивные (переменное направление)
Характер циркуляции сушильного агента	С естественной и принудительной циркуляцией
Способ нагрева сушильного агента	С паровыми воздухоподогревателями, смешением воздуха с топочными или дымовыми газами
Схема нагрева агента сушки	С электрообогревом, с централизованным подогревом, индивидуальными агрегатами и промежуточным подогревом
Кратность использования сушильного агента	Однократные и с рециркуляцией
Способ удаления влаги из сушилки	С воздухообменом, конденсационные, с химическим поглощением влаги
Способ подвода тепла к материалу	Конвективные, контактные, радиационные, высокочастотные и электроконтактные
Вид высушиваемого материала	Для твердого материала (кусового, пластинчатого, пылевидного), для жидкого (растворов, суспензий, паст)
Конструкция сушилки	Коридорные, камерные, шахтные, ленточные, конвейерные, барабанные, трубчатые

противоположных направлениях (противоточные) и в перпендикулярных направлениях (поперечноточные).

Прямоточные сушилки применяются тогда, когда материал допускает большую скорость сушки в начале процесса, чем в конце, и температура готового продукта не должна быть очень высока.

Противоточные сушилки применяются тогда, когда высокие температуры допустимы только в конце процесса.

Туннельные сушилки применяются при массовом производстве. Основной частью таких сушилок является удлиненная камера, внутри которой высушиваемые изделия передвигаются на вагонетках в продольном направлении.

Для сушки изделий строительной керамики и огнеупоров используют противоточные туннельные сушилки, теплоносителем в которых служит горячий воздух или дымовые газы.

Для сушки заготовок электротехнических и радиотехнических деталей из пластичного формовочного полуфабриката применяются туннельные и инжекторные воздушные сушилки, обеспечивающие равномерную сушку и независимую регулировку параметров процесса в различных зонах сушилки, определяемую свойствами полуфабриката, характером и размерами заготовок.

В каждой зоне устройства с помощью автономного калориферно-вентиляционного устройства создается необходимый режим. Теп-

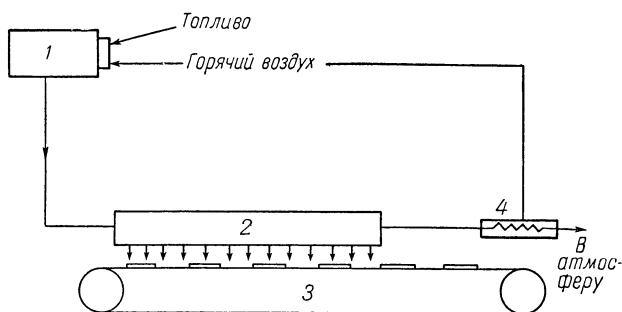


Рис. 11-3. Принципиальная схема радиационной конвейерной сушилки с панельными излучателями, обогреваемыми продуктами горения.

1 — камера горения; 2 — панельный излучатель; 3 — конвейер; 4 — теплообменник.

лоноситель в зону подается из нагнетательного воздухопровода через конические насадки. Теплоноситель вовлекает отработанный воздух в повторную поперечную зональную циркуляцию, обеспечивая равномерную сушку заготовок по сечению туннеля. Часть отработанных газов по рециркулярному газопроводу снова попадает в калориферно-вентиляционное устройство, другая часть удаляется наружу.

Конвейерные сушилки широко распространены на заводах тонкой керамики с массовым производством мелких заготовок. Они представляют собой удлиненные камеры с горизонтально движущейся конвейерной лентой, на которую устанавливаются высушиваемые заготовки. В ряде случаев к ленте подвешиваются этажерки, на полках которых устанавливаются заготовки. Теплоноситель (горячий воздух) поступает в поперечном направлении (сверху вниз).

Сушка тонкостенных изделий ускоряется в радиационных конвейерных сушилках (рис. 11-3). Для равномерного облучения всей поверхности заготовки в таких сушилках укладываются на конвейер в один ряд.

Барабанные сушилки применяются для сушки сыпучих сырьевых материалов. Они состоят из цилиндра, установленного с наклоном $3\text{--}5^\circ$ в сторону выгрузки. Барабан, приводимый в движение через редуктор, совершает $4\text{--}6$ об/мин. Материал подается в барабан из бункера дозатором. Сушильным агентом служат обычно дымовые газы, смешиваемые с отработанными циркулирующими газами или воздухом. Внутри барабана устанавливаются насадки, обеспечивающие хорошее перемешивание и перемещение материала вдоль оси барабана и увеличивающие поверхность контакта материала с сушильным агентом.

Камерные сушилки с электрическим подогревом допустимы лишь в лабораториях или в небольшом производстве.

В конвективных туннельных сушилках для изделий из пластичного формовочного полуфабриката и заготовок, оформленных литьем в гипсовые формы, необходимы зоны с независимой регулировкой. Первая зона — зона подогрева — может иметь и радиационные нагреватели. Воздух в ней должен быть влажным ($\varphi_v = 95\div 100\%$) и не циркулировать. Во второй зоне влажность должна быть меньше ($\varphi_v = 90\div 95\%$). В этой зоне может быть рециркуляция воздуха. В третьей зоне требуется максимально высокая температура и низкая влажность сушильного агента.

Для сушки прессованных заготовок, которые практически не имеют воздушной усадки, такое зонное регулирование не требуется. Сушка должна вестись с самого начала сухим горячим воздухом. Крупногабаритные заготовки, оформленные формованием пластичного полуфабриката или литьем в гипсовые формы, сушат или в контактных электросушилках, или в высокочастотных сушилках.

Для изготовления сухой порошкообразной массы и влажных преспорошков из водных суспензий, полученных мокрым помолом, при массовом производстве целесообразны пневматические конвективные сушилки. Суспензия материала распыляется форсунками или вращающимся диском, высушивается во взвешенном состоянии в токе нагретого воздуха. При незначительном масштабе производства предварительно производится обезвоживание шликера отжатием излишней влаги в фильтр-прессе, а окончательная досушка коржей осуществляется в камерных сушилках.

Способ сушки и конструкцию сушилок выбирают, исходя из физико-химических свойств материала, размера заготовок, требуемой производительности и характера производства.

Среди свойств материала основное значение имеет его поведение при сушке, начальная, критическая и конечная влажность, коэффициенты термовлагопроводности, допустимая скорость сушки в различные периоды и допустимая температура поверхности материала.

В первую очередь определяется способ сушки, т. е. способ передачи тепла для данного вида продукции. Далее, в зависимости от размера и количества подлежащих сушке изделий, выбирают конструкцию, габаритные размеры сушилки и режим сушки.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НЕОБОЖЖЕННОЙ КЕРАМИКИ

12-1. ОБРАБОТКА КЕРАМИКИ РЕЗАНИЕМ

Протяжкой, формованием на формовочных станках, литьем в гипсовые формы, а в ряде случаев и прессованием получают заготовки в виде труб, стержней или болванок. Для изготовления деталей в соответствии с чертежами указанные заготовки подвергают до обжига механической обработке на токарных, фрезерных или сверлильных станках.

Механическая обработка может быть весьма разнообразной — от простой отрезки и зачистки торцов до весьма сложной, выполняемой по разметке или на координатно-расточных станках. Следует отличать механическую обработку, производимую до обжига или в предварительно обожженном состоянии, от обработки после обжига. Отличие заключается в том, что после окончательного обжига в результате сложных физико-химических процессов, протекающих в материале при обжиге, резко изменяются его свойства.

Обожженная керамика обладает весьма высокой твердостью, близкой, а у некоторых материалов (ультрафарфора) превосходящей твердость закаленной стали. Наряду с этим она приобретает повышенные абразивные свойства. Вследствие высокой твердости и абразивности высокочастотной керамики ее обработка после обжига возможна в основном только шлифованием карбундовыми или алмазными абразивными инструментами либо путем применения специальных видов обработки (ультразвук и т. п.). Поэтому при изготовлении деталей из радиокерамических материалов механическую обработку стремятся производить до обжига, сокращая до минимума обработку после обжига.

Обработка необожженной керамики осуществляется на обычных металлорежущих станках (рис. 12-1).

Изготовление керамических деталей из заготовок, полученных тем или иным, принятым в керамическом производстве способом, может производиться при различных состояниях материала заготовок:

- а) подвяленном до 15—17% влажности;



Рис. 12-1. Механическая обработка радио-керамики на токарном станке.

- б) сушеном до 1—3% влажности;
- в) парафинированном;
- г) обожженном на утиль.

С изменением состояния материала меняется и его механическая прочность, что естественно, должно сказаться и на обрабатываемости.

Влияние состояния материала и температуры предварительного обжига на механическую прочность керамических заготовок представлено в табл. 12-1.

Таблица 12-1

Влияние состояния материала и температуры предварительного обжига на прочность керамических заготовок

Состояние материала	Предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{и}}, \text{ кг/см}^2$		Примечание
	глиноземистого керамического материала	талькового керамического материала	
Подвяленный до 15—17% влажности	5,4	4,8	Конечная температура обжига материалов: талькового 1280°C, глиноземистого 1360°C
Сушенный	42,4	28,7	
Парафинированный	115—135	102—119	
Обожженный при 900°C	225	196	
» » 1000°C	510	244	
» » 1100°C	533	287	
» » 1200°C	724	630	
» » 1280°C	1526	1640	
» » 1360°C	2465	—	

Подвяленным состоянием материала называется такое состояние, которое приобретает материал после подсушки (подвяливания) на воздухе или в специальных сушилках до остаточной влажности 15—17% от веса заготовок. В подобном состоянии заготовки легко обрабатываются металлическим инструментом. Преимуществом обработки в подвяленном состоянии является отсутствие пыли и малый износ инструмента, недостатком — низкая механическая прочность заготовок, не позволяющая получить при обработке тонкостенные детали или детали сложной конфигурации. Обработка в подвяленном состоянии является основной для весьма пластичных керамических материалов. Особенно широко она применяется при изготовлении деталей из электротехнического фарфора. При изготовлении керамических деталей из высокочастотных материалов, ввиду низкой пластичности этих материалов и более жестких требований к точности размеров, механическая обработка в подвяленном состоянии применяется значительно реже.

Сушеным состоянием материала заготовок называется такое состояние, при котором влажность заготовок не

превышает 1—3% от веса заготовки. Преимущество механической обработки заготовок в сушенном состоянии материала состоит в получении более точных размеров и устранении брака обработанных деталей по растрескиванию от сушки. Недостатки — пыль при обработке, требующая применения специальных вентиляционных устройств, и низкая механическая прочность заготовок (см. табл. 12-1).

Существенным недостатком механической обработки заготовок в сушенном состоянии является также малая производительность труда, так как в этом случае во избежание поломки заготовок их необходимо очень аккуратно устанавливать и осторожно снимать готовые детали со станка, что значительно увеличивает время на ручные операции.

С целью повышения механической прочности сушеных заготовок их подвергают пропитке парафином.

П а р а ф и н и р о в а н и е производится путем погружения заготовок на некоторое время (от 10 мин до нескольких часов — в зависимости от размеров) в расплавленный парафин с последующим охлаждением их на воздухе. В результате парафинирования механическая прочность заготовок по сравнению с сушеными повышается в три-четыре раза, что позволяет обращаться с ними более уверенно, сокращая тем самым время и повышая производительность труда при обработке.

Другим способом повышения механической прочности заготовок является **п р е д в а р и т е л ь н ы й у т и л ь н ы й о б ж и г**. Заготовки подвергаются предварительному обжигу на такую температуру, при которой они приобретают необходимую механическую прочность, но еще не имеют той твердости, которая присуща им после обжига на конечную температуру. Значения предела прочности при изгибе в зависимости от температуры обжига приведены в табл. 12-1. Предварительный утильный обжиг производится при температуре 900—1100° С, в то время как конечная температура спекания для различных керамических материалов находится в пределах 1250—1450° С.

К недостаткам механической обработки металлическим инструментом предварительно обожженных заготовок относится образование пыли при обработке и повышенный износ инструмента.

12-2. РЕЖУЩИЙ ИНСТРУМЕНТ

Радиокерамические заготовки обладают свойствами хрупких материалов.

Из теории резания известно, что при обработке хрупких металлов (чугун, твердая бронза) могут образовываться два вида стружек: **с т р у ж к и н а д р ы в а** и **с т р у ж к и с к а л ы в а н и я**.

Схематически механизм образования стружки надрыва при обработке хрупких материалов представлен на рис. 12-2.

Резец 1 при проникновении в обрабатываемый материал 2 производит не скалывание его, а вырывание в виде стружки 3. Вследствие этого на обработанной поверхности остаются углубления, значительно ухудшающие ее качество. Подобный механизм образования стружки характерен и для резания радиокерамики. При ее обработке, особенно, если она находится в предварительно обожженном или сушеном состоянии, как правило, возникает стружка надрыва. Качество обработанной поверхности керамики в этом случае обычно не выше 3-го класса чистоты по ГОСТ 2789-51.

В отличие от металла, у которого после термической обработки качество поверхности практически не меняется, у керамики при ее окончательной тепловой обработке (обжиге) поверхность претерпевает значительные изменения в сторону уменьшения микронеровностей. Как показали исследования, чистота поверхности после тепловой обработки улучшается примерно на один-два класса, достигая 4—5-го класса.

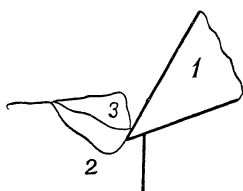


Рис. 12-2. Образование стружки при обработке хрупких материалов.

1 — резец; 2 — материал;
3 — стружка.

К чистоте поверхности подавляющего большинства керамических деталей не предъявляются высокие требования. Вполне удовлетворительным считается качество поверхности, соответствующее 4—5-му классу чистоты. Более высокие требования к чистоте поверхности предъявляются, как правило, к ограниченному ассортименту деталей (оси, основания непроволочных сопротивлений, каркасы катушек индуктивности и т. п.). В этих случаях для получения более чистой поверхности применяется шлифование окончательно

обожженных деталей абразивными инструментами либо порошками на бесцентровых, круглошлифовальных, плоскошлифовальных и других станках.

На процесс резания, качество обработанной поверхности и производительность существенное влияние оказывает материал и геометрическая форма режущей части инструмента. Существует большое количество самых различных по конструктивному оформлению, характеру работы и внешнему виду инструментов (резцы, сверла, фрезы, протяжки и т. п.). Но как бы инструменты не отличались друг от друга, геометрическая форма режущей части у них всех одна и та же. Как видно из рис. 12-3 и 12-4, на которых представлены элементы режущей части и углы токарного проходного резца, сверла и фрезы, геометрия их всех одинакова.

У всех инструментов в сечении, перпендикулярном режущей кромке, имеются следующие важнейшие углы, определяющие условия резания: передний угол γ , задний угол α и угол резания δ . Следует, однако, оговориться, что геометрия инструмента в процессе резания может существенно отличаться от той геометрии, которая была придана инструменту в результате изготовления и заточки.

На рис. 12-5 показано изменение углов резца в зависимости от установки его на станке. Этим обстоятельством в некоторых случаях специально пользуются с целью получения необходимых передних

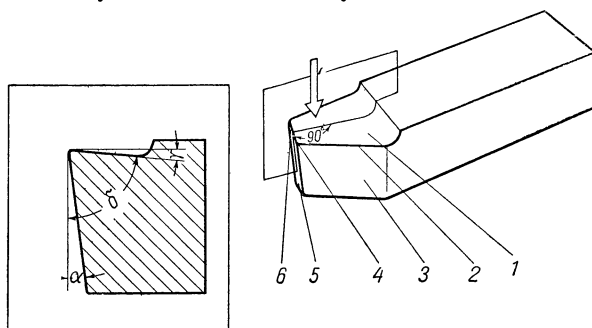


Рис. 12-3. Элементы и углы режущей части токарного проходного резца.

1 — передняя поверхность; 2 — главная режущая кромка; 3 — задняя главная поверхность; 4 — переходная режущая кромка; 5 — задняя вспомогательная поверхность; 6 — вспомогательная режущая кромка.

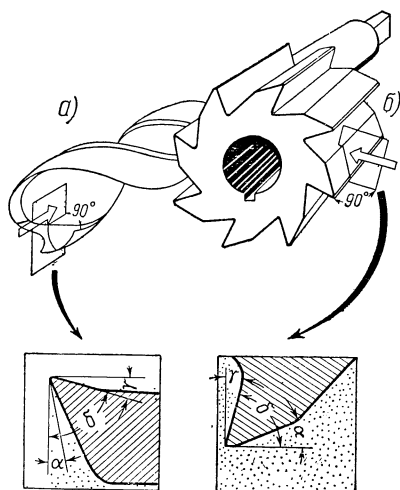


Рис. 12-4. Углы режущей части спирального сверла (а) и цилиндрической фрезы (б).

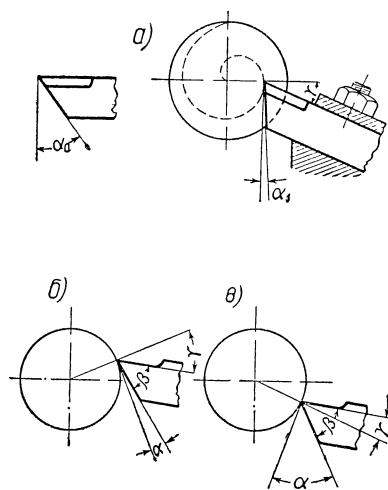


Рис. 12-5. Изменение углов резца в зависимости от его установки на станке: а — при установке под углом; б — при установке выше центров; в — при установке ниже центров.

и задних углов резца без излишнего ослабления угла заострения β .

При резании любого материала, в том числе и керамики, возникают силы, действующие как на резец, так и на обрабатываемую деталь и станок.

На рис. 12-6 представлены силы, действующие на резец. Основной наибольшей силой, определяющей работу резания, является тангенциальная сила резания. По ней, как правило, рассчитывается прочность деталей станка и мощность электродвигателя. Эта же сила служит для расчета элементов режима резания (глубины резания, подачи и скорости резания), исходя из прочности обрабатываемой детали и требуемого качества обработанной поверхности.

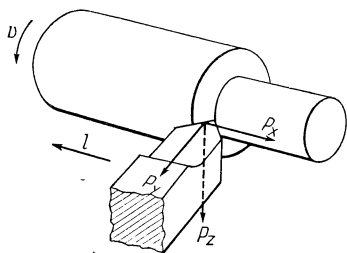


Рис. 12-6. Силы, действующие на резец при резании.

P_Z — тангенциальная сила резания;
 P_Y — радиальная сила; P_X — осевая сила резания (сила подачи).

тировании оборудования для обработки керамики нет необходимости рассчитывать его на прочность, исходя из сил резания. Благодаря этому можно для керамики применять станки облегченной конструкции.

Несмотря на малую величину сил резания, неправильно, однако, будет не обращать на них внимания. Как уже было показано, механическая прочность керамики до окончательного обжига весьма мала и соизмерима с теми усилиями, которые возникают при обработке.

Максимальная нагрузка, допускаемая обрабатываемым изделием при наружном цилиндрическом точении, может быть подсчитана, исходя из следующих соображений:

$$P_{и, макс} = \frac{C \omega \sigma_{и}}{L} [\kappa\Gamma],$$

где ω — момент сопротивления, $мм^3$;

$\sigma_{и}$ — предел прочности при изгибе, $\kappa\Gamma/см^2$;

L — длина изделия, $мм$.

Подставив в формулу значение ω , получим:

$$P_{и, макс} = \frac{C_1 D^3 \sigma_{и}}{L} [\kappa\Gamma],$$

Как показали исследования, при механической обработке радиокерамики величина сил резания чрезвычайно мала.

Из рис. 12-7 видно, что сила резания исчисляется несколькими килограммами, в то время как при обработке металла она достигает сотен и тысяч килограммов. Поэтому при проек-

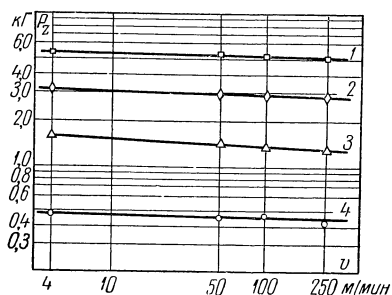


Рис. 12-7. Влияние скорости резания v на усилие P_Z при различном состоянии глиноземистого керамического материала марки УФ-46.

1 — обожженный при 900°C ; 2 — воздушно-сушенный парафинированный; 3 — воздушно-сушенный; 4 — подвяленный до влажности 15—16%.

где D — диаметр изделия, мм;

C и C_1 — коэффициенты, учитывающие способ крепления обрабатываемого изделия на станке.

При креплении в патроне $C = C_1 = 0,1$.

При обточке под воздействием сил резания изделие подвергается сложной деформации, одновременно скручиванию и изгибу. Для упрощения можно с достаточной для практики точностью учесть силы скручивания путем снижения допустимого изгибающего усилия на 10—15%. Тогда условие, обеспечивающее процесс обточки без поломки изделия, определится следующим образом: $P_{\text{и}} > P_Z$, где P_Z — тангенциальная сила резания, зависящая от величины переднего угла резца γ .

Рассмотрим это условие применительно к резанию радиокерамики. Так, например, при обработке детали диаметром 20 мм и длиной 200 мм (укрепленной в патроне) из стеатитового материала, обожженного при 900°C, допустимое изгибающее усилие будет:

$$P_{\text{и}} = \frac{0,1 \cdot 20^3 \cdot 1,76}{200} = 7,04 \text{ кг},$$

где $\sigma_{\text{и}}$ по табл. 12-1 с учетом снижения на 10% равно 1,76 кг/мм².

При $\alpha = 10^\circ$ и скорости резания $v = 100$ м/мин, глубине резания $h = 2$ мм и подаче $l = 0,21$ мм/об сила резания P_Z при $\gamma = 0^\circ$ составляет 7,3 кг, а при $\gamma = 20^\circ$ — только 5,3 кг. Иначе говоря, в данном случае, при всех прочих равных

условиях, только путем увеличения переднего угла можно устранить поломку изделия, неизбежную при переднем угле, равном нулю.

Анализ брака, возникающего при механической обработке, показывает, что значительная часть его обуславливается неправильно выбранной геометрией инструмента, в первую очередь передним углом γ , и в меньшей мере — режимом резания (особенно сечением стружки).

Зависимость силы резания P_Z от переднего угла резца представлена на рис. 12-8. Для радиокерамики, так же как и для металла, справедливо положение теории резания о том, что с увеличением переднего угла резца силы резания уменьшаются. Поэтому для обработки радиокерамики целесообразно применять резцы с передними углами от 20 до 50°. Дальнейшее увеличение переднего угла приводит вследствие малого угла заострения к более интенсивному износу режущих граней инструмента. Другие углы резца не ока-

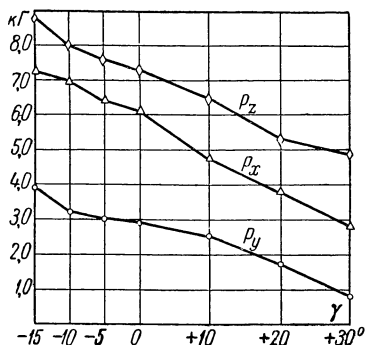


Рис. 12-8. Влияние переднего угла резца γ на составляющие усилия резания P_Z , P_Y и P_X при обработке обожженного при 900°C глиноземистого керамического материала.

Геометрия резца: $\alpha = 10^\circ$. Режим резания: $v = 100$ м/мин, $h = 2$ мм, $l = 0,21$ мм/об.

зывают существенного влияния на силы резания, и их величины выбираются, исходя из стремления к обеспечению наивысшей стойкости инструмента. Так, задний угол α может быть принят в пределах $10\text{--}20^\circ$. При заднем угле меньше 10° резко возрастает износ инструмента за счет истирания задней грани об обработанную поверхность. С другой стороны, задний угол более 20° невыгоден, так как дальнейшее увеличение его, уже не способствуя снижению истирания, приводит к чрезмерному (особенно при больших передних углах) ослаблению режущего лезвия инструмента. Вспомогательные передний и задний углы определяются заточкой инструмента. Угол наклона режущей кромки ввиду отсутствия при обработке радиокерамики сливных стружек принимается равным нулю.

Как указывалось выше, на величину сил резания, возникающих при обработке, оказывает некоторое влияние также режим резания. Основными элементами этого режима являются скорость резания v , подача l и глубина резания h .

Скорость резания (в пределах, принятых в производстве), как показали специально проведенные работы, не влияет на силы резания и может поэтому не учитываться при расчетах на прочность обрабатываемой детали. Наоборот, подача и глубина резания заметно влияют на силы резания. Это влияние можно оценить с помощью следующего уравнения:

$$P_{Z, Y, X} = C_{P_{Z, Y, X}} h^{X_{P_{Z, Y, X}}} l^{Y_{P_{Z, Y, X}}} [K\Gamma],$$

где $P_{Z, Y, X}$ — соответственно силы резания P_Z , P_Y и P_X ;

$C_{P_{Z, Y, X}}$ — постоянный коэффициент, учитывающий влияние свойств обрабатываемого материала на силы резания;

$X_{P_{Z, Y, X}}$ — показатель степени при глубине резания;

$Y_{P_{Z, Y, X}}$ — показатель степени при подаче.

Значения показателей степени зависят от ряда факторов и в первую очередь от свойств обрабатываемого материала, геометрии инструмента, условий обработки и т. п. Они находятся в пределах (для глиноземистых материалов) $X_{P_{Z, Y, X}} = 0,5\div 0,8$ и $Y_{P_{Z, Y, X}} = 0,32\div 0,43$. Таким образом, поскольку значение показателя степени при глубине резания значительно больше, чем при подаче, то, следовательно, глубина резания оказывает большее влияние на силы резания, чем подача. Иначе говоря, для снижения сил резания при сохранении одного и того же сечения стружки выгоднее увеличивать подачу и уменьшать глубину резания.

При резании на режущие грани инструмента оказывает воздействие тепло, возникающее в результате деформации снимаемого слоя материала, трение стружки, сходящей по его передней грани, и трение задней грани инструмента об обрабатываемую поверхность. Работа трения наряду с увеличением общего количества тепла приводит к механическому износу режущих граней инстру-

мента, интенсивность которого растет с увеличением количества выделяемого тепла.

Характер и величина износа граней режущего инструмента, таким образом, тесно связаны с возникающей в зоне резания температурой и коэффициентом трения стружки о переднюю грань и трения задней грани инструмента об обрабатываемую поверхность. В свою очередь, температура и коэффициент трения зависят от материала режущего инструмента, физико-механических характеристик обрабатываемого материала, режима резания, геометрии и состояния режущих граней инструмента, наличия и качества смазочно-охлаждающей

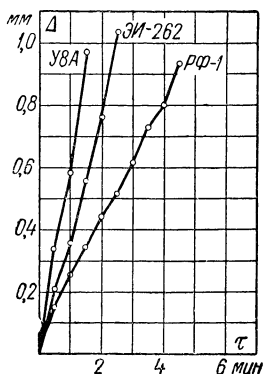


Рис. 12-9. Сравнительный график износа Δ задней поверхности от продолжительности резания τ резцов из углеродистой стали У8А и быстрорежущих марок ЭИ-262 и РФ-1 при $v = 100$ м/мин, $h = 2$ мм и $l = 0,21$ мм/об. Обрабатываемый материал — ультрафарфор марки, предварительно обожженный при 900°C .

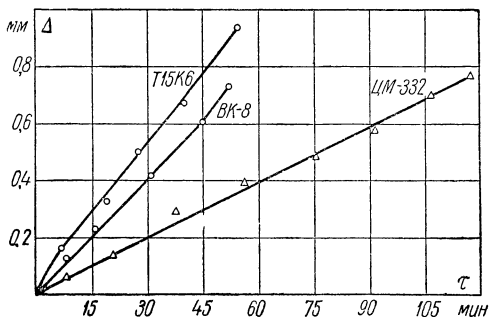


Рис. 12-10. Сравнительный график износа Δ задней поверхности от продолжительности резания τ твердосплавных резцов марок Т15К6 и ВК8 и минералокерамического марки ЦМ 332 при $v = 100$ м/мин, $h = 2$ мм, $l = 0,21$ мм/об. Обрабатываемый материал — ультрафарфор, обожженный при 900°C .

щей жидкости и т. п. В зависимости от сочетания этих факторов износ и выход из строя инструмента в процессе резания могут произойти от преобладающего влияния размягчения режущих кромок под воздействием теплоты резания или от механического истирания.

При обработке радиокерамики режущий инструмент в основном изнашивается по задней грани вследствие механического истирания. На интенсивность износа очень влияют свойства материала инструмента.

На керамических заводах опытным путем пришли к выводу, что обработку радиокерамики целесообразнее всего производить резцами, оснащенными твердыми сплавами.

На рис. 12-9 и 12-10 представлены результаты испытаний по определению стойкости резцов из материалов различных марок.

В табл. 12-2 приведены примерный химический состав и физико-механические свойства материала резцов, подвергавшихся испытанию.

Таблица 12-2

Химический состав и свойства материала резцов для обработки керамических заготовок

Марка материала резца	Химический состав, %							Удельный вес (не ниже), г/см ³	Твердость по Роквеллу, шкала С
	С	Со	TiC	WC	W	Cr	V		
T15K6	—	6—7	14—15	78—80	—	—	—	11,1	90,0
BK8	—	8	—	92	—	—	—	14,3	87,5
РФ-1	0,7—0,8	—	—	—	17,5—19	3,8—4,6	1,0—1,4	—	—
ЦМ-332	Глиноземистая керамика							3,0—3,3	89,0
ЭИ-262	0,9—1,0	—	—	—	8,5—9,5	3,4—4,6	2,8—2,6	—	—

Из графиков видно, что резцы из углеродистой и быстрорежущей стали при обработке радиокерамики обладают весьма малой стойкостью. Так, износ резца из РФ-1 в 0,7 мм по задней грани наступает уже после 3,5 мин работы при скорости резания 100 м/мин, глубине резания 2 мм и подаче 0,21 мм/об. При этих же условиях резец из углеродистой стали У8А «стоит» всего несколько более минуты.

Совершенно иначе ведут себя резцы, оснащенные твердым сплавом. Стойкость их в десятки раз выше. Если принять стойкость углеродистого резца (при износе по задней поверхности в 0,7 мм) за единицу, то стойкость резца, оснащенного пластинкой твердого сплава марки, например, ВК8, будет почти в 50 раз выше. Особенно высокой стойкостью, почти в сотню раз выше углеродистых, обладают резцы, оснащенные минерально-керамическими пластинками марки ЦМ-332.

Таблица 12-3

Сравнение стойкости резцов из различных материалов

Марка материала резца	Стойкость при $\Delta = 0,7$ мм	
	абсолютное значение, мин	относительное значение
У8А	1,15	1,0
ЭИ-262	1,85	1,6
РФ-1	3,35	2,9
T15K6	40,5	35,2
BK8	51,4	44,8
ЦМ-332	105,9	92,0

Данные по стойкости резцов, изготовленных из разных материалов при износе по задней поверхности $\Delta = 0,7$ мм, приведены в табл. 12-3.

Приведенные данные по стойкости инструмента справедливы только для тех условий, при которых проведены опыты, однако характер износа (относительная стойкость) резцов из разных материалов сохранится при любых условиях обработки.

12-3. РЕЖИМЫ РЕЗАНИЯ

На производительность процесса обработки снятием стружки любых материалов оказывает влияние целый ряд факторов. Основным фактором, наиболее сильно влияющим на производительность, является скорость резания. От скорости резания зависит продолжительность машинного времени, стойкость режущего инструмента и качество обработанной поверхности. В свою очередь, на скорость резания оказывают влияние геометрические параметры снимаемого слоя, геометрия режущего инструмента, материал инструмента, качество обрабатываемого материала и т. п.

Опытным путем при исследовании обрабатываемости различных материалов установлено, что между скоростью резания и стойкостью инструмента существует определенная зависимость, которая математически может быть выражена так:

$$v_1 \tau_1^m = v_2 \tau_2^m = \text{const},$$

или

$$v = \frac{C}{\tau^m} [\text{м/мин}]; \quad \tau = \frac{C_1}{v^{1/m}} [\text{мин}],$$

где v_1 и v_2 — скорость резания, соответствующая стойкости инструмента τ_1 и τ_2 при работе (без переточки) до затупления;

m — показатель относительной стойкости инструмента;

C — постоянный коэффициент.

Этот основной закон теории резания, связывающий стойкость инструмента со скоростью резания, справедлив и при обработке радиокерамики.

Так, например, при обработке обожженного при 900°C керамического глиноземистого материала твердосплавными резцами марки ВК8 с геометрией $\gamma = 20^\circ$, $\alpha = 25^\circ$, при глубине резания $h = 2$ мм и подаче $l = 0,21$ мм/об в пределах скоростей резания 55—250 м/мин — зависимость стойкости инструмента от скорости резания приобретает вид:

$$v = \frac{1650}{\tau^{0,66}} [\text{м/мин}],$$

или

$$\tau = \frac{73\,300}{v^{1,51}} [\text{мин}].$$

Весьма характерна в формуле малая величина показателя скорости резания $\frac{1}{m} = 1,51$, которая подтверждает ранее сделан-

ный вывод о том, что износ инструмента при резании керамики происходит исключительно из-за механического истирания.

Приведенные зависимости позволяют определить, с какой скоростью резания можно вести обработку при той или иной заранее заданной стойкости режущего инструмента. Для определения наиболее выгодного режима резания, помимо выбора скорости резания по стойкости инструмента, необходимо установить также соответствующее им сечение снимаемой стружки.

Зависимость скорости резания от глубины резания и подачи при заданной скорости инструмента в общем виде (например, для 90-минутной стойкости твердосплавного режущего инструмента) может быть выражена следующей формулой:

$$v_{90} = \frac{C_{v_{90}}}{h^{X_v} l^{Y_v}} [\text{м/мин}],$$

где v_{90} — скорость резания, соответствующая 90-минутной стойкости инструмента, м/мин ;

h — глубина резания, мм ;

l — подача, мм/об ;

X_v — показатель степени при глубине резания;

Y_v — показатель степени при подаче;

$C_{v_{90}}$ — постоянный коэффициент.

Указанная зависимость весьма важна для практических целей. В интервале глубин резания от 0,5 до 3,0 мм и подач от 0,10 до 0,86 мм/об для глиноземистого керамического материала значения показателей степеней при глубине резания и подачи соответственно будут: $X_v = 0,33$ и $Y_v = 0,13$. Тогда для этого случая зависимость скорости резания при 90-минутной стойкости инструмента от глубины резания и подачи выразится следующим образом:

$$v_{90} = \frac{102,6}{h^{0,33} l^{0,13}} [\text{м/мин}].$$

Из приведенных формул видно, что на скорость резания большее влияние оказывает изменение глубины резания, чем подачи. Таким образом, с точки зрения повышения производительности выгоднее работать с большими подачами и малой глубиной резания.

Степень влияния глубины резания и подачи на скорость резания можно показать наглядно, подсчитав, например, производительность станка. Так, если производительность станка выразить через количество снятой стружки

$$G = \frac{h l v \gamma}{1000} [z],$$

где γ — удельный вес обрабатываемого материала (г/см^3), и подставить в это выражение значение скорости резания, то получим:

$$G = \frac{\gamma C_{v_{90}} h^{1-X_v} l^{1-Y_v}}{100} [z].$$

Определим производительность станка по этой формуле для двух соотношений глубины резания и подачи. В первом случае примем

большую глубину резания и малую подачу: $h_1 l_1 = 2,0 \cdot 0,21$; во втором — малую глубину резания и большую подачу: $h_2 l_2 = 0,5 \cdot 0,86$. Однако в обоих случаях сохраним примерно неизменной площадь поперечного сечения снимаемой стружки.

В первом случае ($S_1 = h_1 l_1 = 2,0 \cdot 0,21 = 0,42 \text{ мм}^2$), подставив численные значения в выражение для производительности станка, имеем:

$$G_1 = \frac{3 \cdot 102,6 \cdot 2^{0,67} \cdot 0,21^{0,87}}{1000} = 120 \text{ г},$$

где γ примем равным 3 г/см^3 .

Во втором случае ($S_2 = h_2 l_2 = 0,5 \cdot 0,86 = 0,43 \text{ мм}^2$) получим:

$$G_2 = 170 \text{ г}.$$

Эти данные свидетельствуют о том, что при всех прочих равных условиях и при одном и том же сечении снимаемого слоя только за счет увеличения подачи и уменьшения глубины резания можно повысить производительность станка почти в полтора раза. В конкретных условиях обработки величина глубины резания в общем случае ограничивается припуском на обработку, мощностью станка и жесткостью системы «станок — деталь — инструмент», а также требованиями к чистоте поверхности.

При обработке радиокерамики из-за малых усилий резания и невысоких требований к чистоте поверхности последние два условия в значительной мере отпадают. Однако при этом возникает новое специфическое для керамики требование, ограничивающее величину глубины резания, связанное с малой механической прочностью самой обрабатываемой заготовки.

В заключение, для полноты решения вопроса о выборе элементов режимов резания, исходя из условий наивысшей производительности оборудования, необходимо определить при данной стойкости инструмента, как выгоднее работать — с большей скоростью и малым сечением стружки или наоборот.

Рассмотрим два крайних случая: большое поперечное сечение стружки ($S_1 = h_1 l_1 = 3,0 \cdot 0,86 = 2,58 \text{ мм}^2$) и малое ($S_2 = h_2 l_2 = 0,5 \cdot 0,1 = 0,05 \text{ мм}^2$) и определим скорость резания, соответствующую 90-минутной стойкости инструмента.

Для $h_1 l_1 = 3,0 \cdot 0,86$ получим $v'_{90} = 73,3 \text{ м/мин}$, для $h_2 l_2$ соответственно $v''_{90} = 186,5 \text{ м/мин}$.

Производительность станка по съему стружки в первом случае будет равна $G' = 560 \text{ г}$, во втором $G'' = 28 \text{ г}$.

Результаты подсчета производительности наглядно показывают, что выгоднее работать с большими сечениями стружки и меньшими скоростями, чем с высокими скоростями, но малым сечением стружки.

В производственных условиях при установлении оптимальных режимов обработки для заданной детали неудобно и громоздко производить каждый раз расчеты всех элементов. Для упрощения и ускорения этих расчетов целесообразно пользоваться специально

построенными для этого номограммами или совокупностью номограмм — циклограммой.

На рис. 12-11 (вклейка) приведена циклограмма (состоящая из нескольких номограмм) для определения оптимального режима резания некоторых радиокерамических материалов.

В правом верхнем углу циклограммы помещена номограмма, построенная по зависимостям

$$P_{\text{и}} = \frac{C_1 D^3 \sigma_{\text{и}}}{L} \quad \text{и} \quad P_{\text{и}} = \frac{C_1 D^3 \left[1 - \left(\frac{d}{D} \right)^4 \right] \sigma_{\text{и}}}{L}.$$

Зная диаметр заготовки и продвигаясь снизу вверх по номограмме до пересечения с наклонной линией, соответствующей данной длине заготовки, получают на вертикальной шкале слева значение допустимой по пределу прочности при изгибе величины изгибающей силы. Двигаясь далее влево по горизонтали и исходя из условия, что $P_z < P_{\text{и}}$, определяют значение переднего угла резца. Затем, исходя из допусков на обработку, задавшись глубиной резания (чтобы было целое число проходов), от точки пересечения горизонтальной линии с наклонной, соответствующей данной глубине резания, опускаясь вниз по вертикали, получают величину подачи. Далее переходят по вертикали на следующую номограмму, построенную по формуле

$$v_{90} = \frac{C_{v_{90}}}{h^{X_v} l^{Y_v}},$$

до пересечения с наклонной линией данной глубины резания, а затем по горизонтали читают значение скорости резания. На последней номограмме (в правом нижнем углу) определяют число оборотов шпинделя станка.

Помимо указанного, область применения циклограммы может быть значительно расширена путем совмещения на одной номограмме нескольких номограмм для различных материалов или различных состояний одного и того же материала. Это совмещение может быть произведено только при условии, что эти материалы подчиняются одному и тому же закону (по которому построена номограмма) и отличаются только численными значениями. На представленной на рис. 12-11 циклограмме графики с семейством кривых (правый верхний и левый нижний) могут перемещаться вверх или вниз в зависимости от состояния и марки обрабатываемого материала.

При применении специальных материалов для режущего инструмента, соответствующей геометрии режущей части, оптимальных режимах резания — процесс механической обработки является высокоэффективным, экономически выгодным технологическим приемом оформления радиокерамических деталей. Этот метод не только сам легко поддается механизации и автоматизации, но он хорошо и достаточно просто вписывается в конвейерные и поточные линии производства радиодеталей.

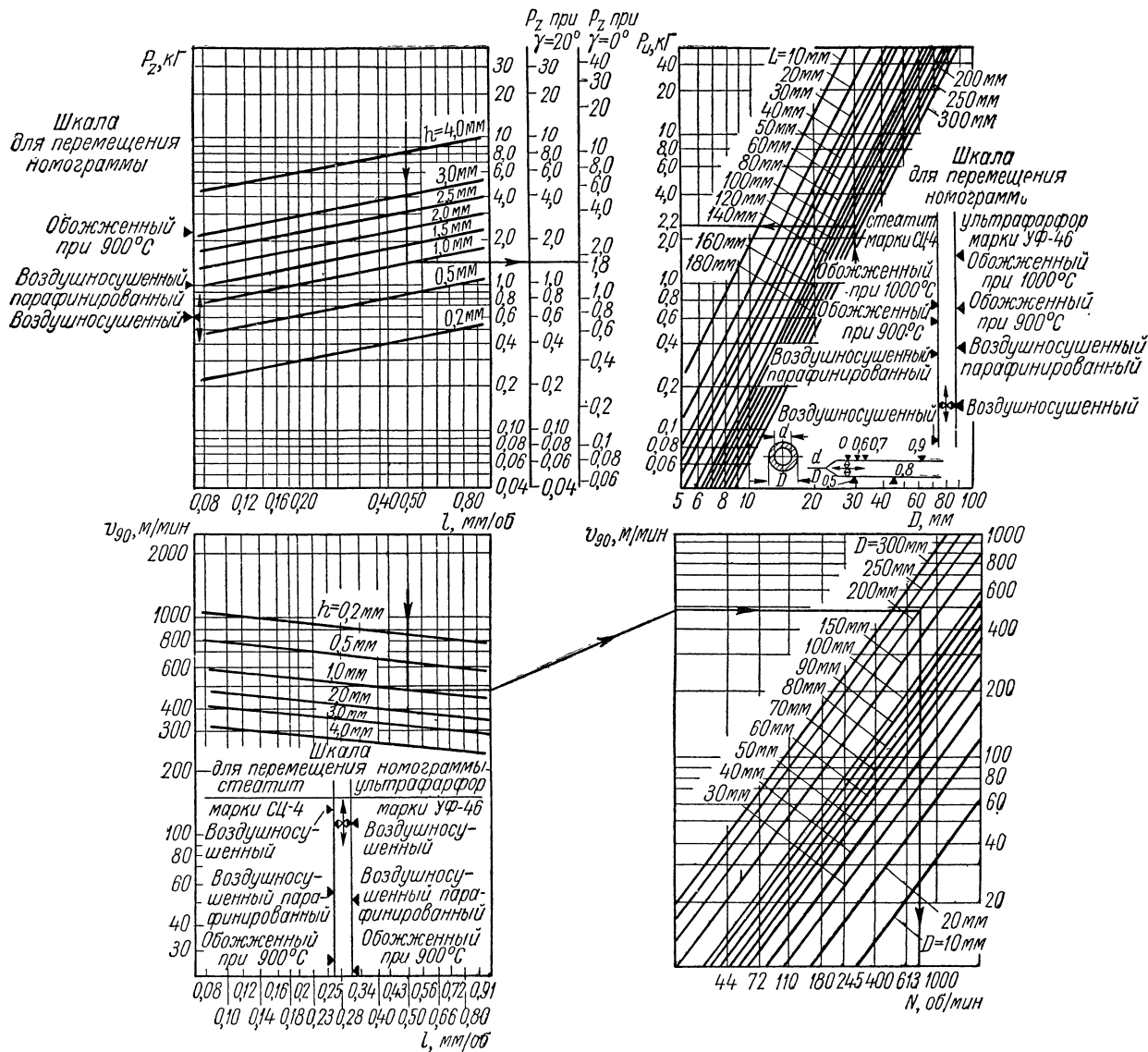


Рис. 12-11. Циклограмма для определения оптимального режима резания высокочастотной керамики.

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

ОБЖИГ КЕРАМИЧЕСКИХ РАДИОДЕТАЛЕЙ

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ

СПЕКАНИЕ И РЕЖИМЫ ОБЖИГА РАДИОКЕРАМИКИ

13-1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О СПЕКАНИИ КЕРАМИКИ

Решающей операцией технологического процесса производства керамических радиодеталей является обжиг. Это объясняется тем, что радиокерамические материалы, к которым предъявляются значительно более высокие и жесткие требования в отношении физико-механических и особенно электрических свойств, чем к обычной электрокерамике, изготавливаются из специального сырья, весьма чувствительного к условиям тепловой обработки.

Качество деталей определяется правильным выбором температурного режима и газовой среды (при применении пламенных печей), а также их строгим соблюдением на всем протяжении обжига, особенно в период спекания, т. е. тогда, когда в материале обжигаемых деталей происходят те физико-химические изменения, от которых зависят их конечные свойства.

Керамические материалы только в процессе обжига приобретают плотную, монолитную структуру. В результате обжига пористое тело заготовки претерпевает усадку и механическая прочность в нем резко возрастает.

Керамические материалы могут спекаться в твердом состоянии (при определенной температуре и газовой среде) без участия жидкой фазы. При этом происходит превращение смеси отдельных зерен в плотное, механически прочное образование, приближающееся по свойствам к однофазной системе. В конечных стадиях этого превращения идет рост кристаллов, продолжающийся и после окончания процесса уплотнения.

Спекание может также протекать при наличии жидкой фазы, когда в результате взаимодействия компонентов материала образуются легкоплавкие эвтектики, а усадка идет за счет сил поверхностного натяжения жидкой фазы. Эти две разновидности процесса спекания могут осуществляться как обособленно, так и дополняя друг друга.

В большинстве случаев спекание керамики происходит при наличии жидкой фазы. Однако имеется целый ряд однокомпонентных материалов, у которых предположить образование жидкой фазы не представляется возможным.

Радиокерамические материалы, как правило, многокомпонентны, и закономерности спекания для них гораздо сложнее, чем для однокомпонентных порошков. Поэтому надо различать спекание однокомпонентных и многокомпонентных материалов.

Спекание керамических материалов в твердом состоянии

Физическая теория спекания, разработанная Я. И. Френкелем, рассматривает две последовательные стадии этого процесса.

Первая стадия спекания состоит в постепенном сближении центров соседних частиц и увеличении площади их контакта, что сопровождается заплыванием промежутков между частицами и образованием разобщенных, замкнутых пор.

Вторая стадия спекания заключается в вязком заплывании разобщенных пор. Однако при этом может возникнуть и противодействие заплыванию вследствие накопления в порах выделяющихся газов.

Обе стадии рассматриваются как вязкое течение под действием сил поверхностного натяжения. Для описания вязкого течения используется формула, полученная для коэффициента вязкости η аморфных тел:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D \delta}{kT}, \quad (13-1)$$

где D — коэффициент диффузии;

δ — межатомное расстояние.

Рассматривая слияние двух «вязких» капель сферической формы, соприкасающихся в начальный момент времени в одной точке, а после слияния — по кругу радиуса $y = a \sin \theta$, где θ — центральный угол, определяющий общую площадь слияния, а a — радиус капли, Я. И. Френкель приходит к следующей формуле:

$$y^3 = \frac{3}{2} \cdot \frac{aW}{\eta} \tau, \quad (13-2)$$

где W — энергия поверхностного натяжения.

Мекензи и Шаттелворс изучали вязкое течение вещества, в котором равномерно распределены закрытые поры. Они считают, что вязкое течение, по-видимому, происходит посредством группового, а не индивидуального движения атомов. Эта точка зрения аналогична точке зрения на процесс диффузии как на групповой процесс активации. Пока нет достаточных данных для подтверждения этой точки зрения в отношении спекания, однако ясно, что индивидуальные перемещения атомов должны привести к медленным скоростям спекания. В своих работах Омуре тоже отмечает, что в процессе спекания перемещения отдельных атомов при объемной

диффузии, видимо, не могут объяснить очень высоких скоростей спекания, а также величины усадки.

Почти одновременно с Я. И. Френкелем Б. Я. Пинесом была разработана теория спекания на основе диффузионного механизма и его связи с механизмом течения. Пинесом используется механизм самодиффузии с помощью вакансий, обуславливающий перераспределение атомов, однако представление о вязком течении не вводится.

В диффузионной теории спекание описывается как диффузия вакансий, направленное движение которых соответствует направленному перемещению атомов; это приводит к закрыванию пор или слиянию капель и объясняется тем, что в различных точках пористого тела существует различная концентрация вакансий.

Таким образом, вследствие увеличения концентрации вакансий вблизи пор в теле устанавливается известный градиент концентрации вакансий, вызывающий их миграцию от поры к внешней поверхности, что приводит к диффузионному «заращению» пор атомами.

Б. Я. Пинес показал, что в случае кристаллических тел связь коэффициента вязкости η и коэффициента диффузии D выражается не формулой (13-1), которая справедлива для аморфных и жидких тел, а формулой

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\delta^3 D}{l^2 k T}, \quad (13-3)$$

где l — некоторый линейный размер.

Рассматривая слияние капель на основе самодиффузии, Пинес для упрощения пользуется схемой припекания сферической крупинки к плоской пластине (рис. 13-1). В результате припекания крупинки к плоскости за время τ радиус соприкосновения станет равным y . Процесс такого припекания можно описать как самодиффузию вещества из области I (шаровой сегмент высотой h) в область II (кольцо с наружным диаметром y); самодиффузия обусловлена избыточной концентрацией вакансий у внешней поверхности слоя II . Отсюда получено выражение для y :

$$y^4 = 16aW \frac{\delta^3}{kT} D\tau. \quad (13-4)$$

Для случая припекания двух крупинок выведена формула

$$y^4 = 8aW \frac{\delta^3}{kT} D\tau, \quad (13-5)$$

которая совпадает с формулой (13-2) Я. И. Френкеля, если подставить в нее для η выражение (13-3), заменив l «характеристическим» линейным размером y .

Учитывая указанные различия, можно спекание описывать либо как вязкое течение, либо как самодиффузию.

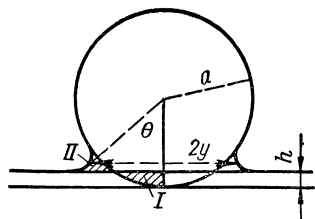


Рис. 13-1. Схема припекания сферической крупинки к плоской пластине.

Кучинский, кроме заимствованной теории диффузионного механизма спекания, рассматривает и другие механизмы припекания, как, например, испарение атомов с выпуклой поверхности крупинки и их конденсации на вогнутой поверхности, а также припекание с помощью поверхностной диффузии.

Работы Кучинского критикуются Пинесом, который показал, что выведенные Кучинским формулы для трех рассматриваемых случаев неверны вследствие допущенных там ошибок.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что основными механизмами спекания следует считать объемную диффузию и поверхностную самодиффузию. Роль поверхностной самодиффузии в явлениях спекания рассматривается в ряде работ, в которых подчеркивается, что увеличение плотности при спекании достигается устранением шероховатости на поверхности частиц вследствие поверхностной диффузии.

М. Файнгольдом и другими решена задача диффузии при наличии многих источников (смесь порошков). Ими получены зависимости средней концентрации от коэффициента диффузии и от величины зерна. Формулы проверены на примере спекания в вакууме порошков меди и никеля при 750°C . Оказалось, что коэффициенты диффузии в смеси порошков удовлетворительно совпадают с данными для диффузии никеля в медь в массивных металлах.

В реальных условиях спекание порошков должно отличаться от идеализированных процессов, описанных выше. Один из факторов, тормозящих спекание, уже указывался Френкелем. Он связан с торможением зарастания пор вследствие накопления в них газов. Кроме того, вследствие различного размера пор зарастание их протекает неравномерно. Как показал Пинес, крупные поры не зарастают, что обусловлено большей концентрацией вакансий вблизи мелких пор, чем вблизи крупных. При наличии градиента концентрации вакансий возникает поток атомов, направленный от крупных пор к мелким, что приводит к зарастанию последних.

Кроме указанных факторов, истинная скорость спекания зависит от возникновения диффузионной пористости. Последняя может влиять на кинетику объемной усадки при спекании смесей порошков взаимно диффундирующих окислов (реакция образования новых соединений). При спекании таких прессовок процесс взаимной диффузии сопровождается возникновением диффузионной пористости. Это хорошо заметно при спекании порошков BaCO_3 и TiO_2 с целью получения титаната бария. При образовании BaTiO_3 , вследствие диффузии ионов Ti^{+4} в BaO , на границе образуется слой и скопление вакансий вдоль этого слоя, что в дальнейшем приводит к образованию трещин и отрицательной усадке (разбуханию). Однако при этом создаются условия (возникновение избыточной концентрации вакансий в результате гетеродиффузии), которые на последней стадии спекания способствуют объемной усадке.

Физические теории спекания позволяют установить связь между кинетическими факторами и физическими параметрами порошков,

а также внешними условиями (температурой, давлением и др.), характеризующими их спекание. Дальнейшее развитие теории должно дать возможность получить количественные закономерности, важные для построения рациональной технологии спекания.

Спекание порошков окислов в присутствии жидкой фазы

Спекание путем связывания жидкой фазой твердых фаз в какой-то мере вторично по отношению к более ранним явлениям диффузии. Поэтому, строго говоря, оба процесса спекания взаимосвязаны, и первый может перейти во второй, как только технологические условия изменятся в сторону повышения температуры. В некоторых случаях удается даже наблюдать ступени изменения свойств спекаемых материалов.

Явления, определяющие указанное спекание, следующие: вязкое и пластическое течение жидкой фазы и диффузии ионов и ионных комплексов из твердых фаз в жидкую.

Для описания вязкого течения используются уравнения Ньютона или Бингама.

Помимо тех воздействий, которые способны влиять на диффузию ионов (в том числе из кристаллической решетки в жидкую фазу), большое значение при спекании имеют состав и строение образующейся жидкой фазы. Жидкая фаза не просто склеивает кусочки кристаллов, но непрерывно изменяется, медленно растворяя кристаллы, и, по-видимому, быстро обогащается диффундирующими в нее ионами более тугоплавких компонентов.

Г. В. Куколев с сотрудниками показал, что для успешного спекания очень важно создать в жидкой фазе повышенную концентрацию того катиона и в той его координации, которые требуются в новой кристаллической фазе. По Куколеву, вязкость расплава не имеет решающего влияния на спекание: так, спекание Al_2O_3 в более вязком сплаве с CaO лучше, чем в менее вязком сплаве с MgO .

Вопросы термодинамики и кинетики жидкостного спекания мало изучены.

13-2. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОБЖИГА НА СВОЙСТВА РАДИОКЕРАМИКИ

Режим обжига оказывает весьма существенное влияние на свойства радиокерамики. При всех прочих равных условиях (одно и то же сырье, технология приготовления материала и оформление заготовок деталей и т. п.) только путем изменения режима обжига можно в достаточно широких пределах менять свойства обожженной керамики. Подобная «чувствительность» к режиму обжига неодинакова у различных марок радиокерамических материалов. У некоторых материалов эта «чувствительность» мало выражена, и режимом обжига не удастся добиться заметного изменения свойств. У других, наоборот, режим обжига весьма резко влияет на свойства. В этом случае в зависимости от конкретных условий применения тех или иных деталей, изготовленных из одного материала, можно

направленным обжигом получить требуемые свойства. Следовательно, решающими требованиями при разработке режимов обжига являются: во-первых, получение в результате обжига материала

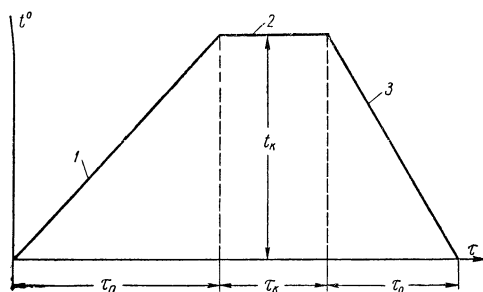


Рис. 13-2. Кривая полного режима обжига керамики.

1 — нагрев (подъем); 2 — выдержка при конечной температуре; 3 — охлаждение.

без открытой и с минимальной закрытой пористостью и, во-вторых, достижение заданных физико-механических и электрических свойств черепка. Следует отметить, что в зависимости от принятого метода оформления некоторая пористость материала детали закладывается уже при ее оформлении. В обжиге в связи с удалением летучих составляющих (выгорание связки, разложение шихты с выделением газообразных веществ и т. п.) величина пористости изменяется. Кроме того, пористость материала меняется также вследствие усадки. В период интенсивной усадки одни поры исчезают, другие, наоборот, растут за счет соединения. В результате в обожженном материале остается небольшое количество пор, но довольно крупных.

Закрытая пористость оказывает известное влияние на механическую и электрическую прочность материала. Имеются указания о том, что форма пор также сказывается на электрической прочности материала, понижая ее при наличии пор с острыми углами и повышая при округлой их форме.

Полный режим обжига керамики состоит из трех последовательных этапов: нагрева, выдержки при определенной конечной температуре и охлаждения (рис. 13-2).

Одним из обязательных условий получения изделий с заданными свойствами является проведение обжига во всех трех указанных стадиях по строго установленному режиму с соблюдением требуемой газовой среды.

На рис. 13-3 и 13-4 показано влияние скорости прохождения различных участков кривой обжига глиноземистого материала на

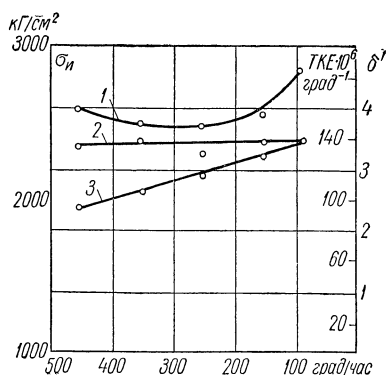


Рис. 13-3. Влияние скорости подъема температуры в интервале 900 — 1200°С на свойства глиноземистого керамического материала.

1 — предел прочности при изгибе; 2 — температурный коэффициент емкости; 3 — угол диэлектрических потерь.

его свойства. Как видно из рисунков, диэлектрические потери и предел прочности при изгибе материала зависят от скорости нагрева.

Заметное влияние на свойства материала оказывает также конечная температура обжига и время выдержки при ней. Эти зави-

Рис. 13-4. Влияние скорости подъема температуры в интервале 1200—1370°С на свойства глиноземистого керамического материала.

1 — предел прочности при изгибе; 2 — температурный коэффициент емкости; 3 — угол диэлектрических потерь.

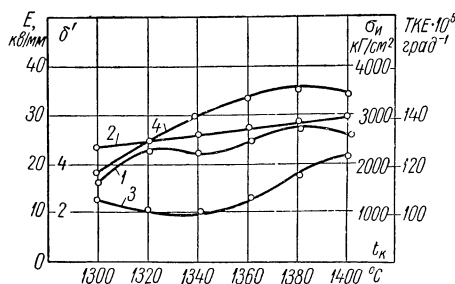
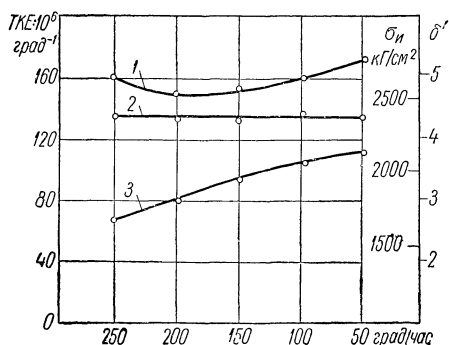
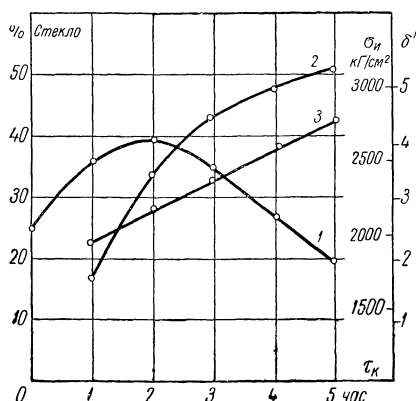


Рис. 13-5. Влияние конечной температуры обжига на свойства глиноземистого керамического материала.

1 — предел прочности при изгибе; 2 — температурный коэффициент емкости; 3 — угол диэлектрических потерь; 4 — электрическая прочность.

Рис. 13-6. Влияние времени выдержки при конечной температуре обжига на свойства глиноземистого керамического материала.

1 — предел прочности при изгибе; 2 — количество стекла; 3 — угол диэлектрических потерь.



симости приведены на рис. 13-5 и 13-6 (скорость нагрева и охлаждения одни и те же). Повышение конечной температуры для данного материала более чем на 1350°С приводит к росту диэлектрических потерь и ухудшению механической прочности. С увеличением выдержки значение $\sigma_{\text{и}}$ сначала возрастает, а затем резко умень-

шается. Максимум σ_n наблюдается при выдержке материала в течение 2 час при конечной температуре. Диэлектрические потери с увеличением времени выдержки также повышаются. На температурном коэффициенте емкости материала время выдержки практически не отражается.

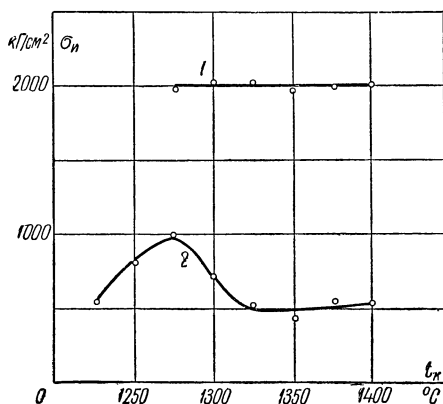


Рис. 13-7. Зависимость предела прочности при изгибе керамического тикондового материала от конечной температуры обжига и режима охлаждения.

1 — быстрое охлаждение (закалка); 2 — охлаждение с печью.

Аналогичные зависимости получены и для других керамических материалов.

На рис. 13-7 показано изменение предела прочности при изгибе керамики Т-80 в зависимости от конечной температуры обжига при естественном (охлаждении с печью) и быстром охлаждении (закалка). Естественное охлаждение массы Т-80 приводит к изменению σ_n по сложной кривой, проходящей через максимум при 1250°C. В отли-

чие от этого, σ_n при закалке не зависит от конечной температуры обжига, причем значение его более чем в два раза выше.

Зависимости предела прочности при изгибе и водопоглощения стеатита от конечной температуры обжига представлены на рис. 13-8. Обжиг до 1100°C не оказывает большого влияния на механическую прочность и водопоглощение; выше 1100°C наблюдается резкое увеличение механической прочности, достигающей при 1270—1300°C максимального значения. Дальнейшее повышение температуры обжига снижает механическую прочность.

Как показали работы Н. П. Богородицкого и его сотрудников, на свойства керамики оказывает большое влияние охлаждение. Так, для каждого радиокерамического материала существует определенный интервал температур, при резком охлаждении от которых возникает «эффект закалки» керамики, приводящий к увеличению ее механической и электрической прочности. При медлен-

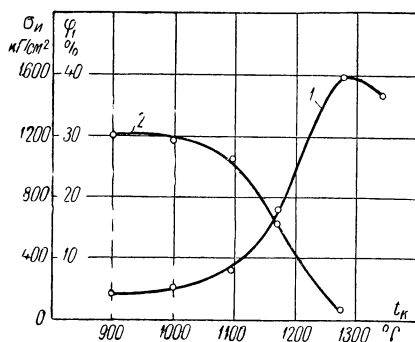


Рис. 13-8. Зависимость предела прочности при изгибе и водопоглощения стеатита от конечной температуры обжига.

1 — предел прочности при изгибе; 2 — водопоглощение.

ном охлаждении от этих температур «эффект закали» не проявляется.

В табл. 13-1 приведены результаты определения $\sigma_{и}$ и $E_{пр}$ некоторых материалов, обожженных по одинаковому режиму подъема температуры, но при разных конечных температурах, охлажденных с печью и на воздухе (закалка).

Как видно из табл. 13-1, предел прочности при изгибе с закалкой растет в среднем на 50—100%. Электрическая прочность при этом также увеличивается.

Механическая и электрическая прочность керамического материала зависит не только от конечной температуры обжига, но и от температуры закали.

В табл. 13-2 представлены значения $\sigma_{и}$, δ' и $E_{пр}$ глиноземистого материала (класс IV по ГОСТ 5458-57) в зависимости от температуры закали.

Из полученных данных следует, что «эффект закали» со снижением температуры закали уменьшается. Предельной температурой, при которой еще сохраняется преимущество быстрого охлаждения для указанного материала, является примерно 1300° С. Закалка при температурах ниже этой приводит к уменьшению предела прочности при изгибе и электрической прочности.

Резкое охлаждение с температур ниже 1100—1000° С недопустимо, так как оно сильно понижает $\sigma_{и}$ и $E_{пр}$ и

Таблица 13-1

Влияние режима охлаждения на свойства радиокерамики

Наименование керамического материала	Конечная температура обжига и с за- калкой, °С	$\sigma_{и}$, кг/см ²				Прирост и с за- калкой, кг/см ²	$E_{пр}$, кг/мм				Прирост $E_{пр}$ с закалкой, кг/мм
		Охлаждение с печью		Закалка			Охлаждение с печью		Закалка		
		разброс значений	среднее значение	разброс значений	среднее значение		разброс значений	среднее значение	разброс значений	среднее значение	
Глиноземистая керамика	1350	1880—2600	1950	2800—3300	3070	1120	27—35	30,0	38—50	43,2	13,2
	1370	2500—3200	2600	3000—3900	3500	900	26—38	35,0	48—53	50,0	15,0
	1400	2460—3000	2520	3500—4200	3950	1180	28—39	35,0	47—53	50,0	15,0
Титано-цирко- ниевая кера- мика	1350	740—980	920	1270—1650	1450	530	—	—	—	—	—
	1370	710—920	870	1430—1700	1580	710	—	—	—	—	—
	1400	700—930	840	1680—2040	1850	1010	—	—	—	—	—
Стеатит	1250	1290—1670	1550	1700—1920	1850	300	18—25	22,0	21—34	28,0	6,0
	1280	1460—1810	1640	1970—2400	2240	600	26—34	31,0	35—52	46,0	15,0
	1300	1300—1580	1350	1540—1840	1700	350	22—29	27,0	29—43	37,0	10,0

Таблица 13-2

**Зависимость свойств глиноземистой керамики, обожженной при 1370° С,
от температуры закалки**

Температура закалки, °С	$\sigma_{и'}$ кг/см ²	Среднее значение $\sigma_{и'}$ кг/см ²	$E_{пр'}$ кв/мм	ТКЕ · 10 ³ град ⁻¹	δ'	
					до увлажне- ния	после увлажне- ния
—	2280—2800	2600	30,0	—	—	—
300	2150—2800	2500	24,9	128	3,5	4,1
600	2000—2800	2330	32,5	115	3,3	3,2
700	1400—2600	1850	26,1	125	3,0	2,8
800	2000—3000	2600	27,1	113	2,4	2,5
900	1800—2800	2300	23,8	114	2,4	2,4
1000	2400—3000	2700	28,0	—	—	—
1100	2400—3000	2700	26,0	120	2,4	2,3
1200	2440—3260	2600	30,9	—	2,3	2,3
1300	2470—3140	3000	32,2	130	3,0	4,4
1350	2550—3800	3500	43,2	130	3,5	5,0
1370	2810—4800	3800	50,0	132	3,9	5,0

увеличивает разброс их значений. Охлаждение вместе с печью значительно снижает $\sigma_{и'}$ и $E_{пр}$ материала. В этом случае в интервале температур 900—600° С не следует применять резкое охлаждение (дутье воздуха в печь и т. п.).

Повышение механической и электрической прочности при закалке является закономерностью для всех радиокерамических материалов, содержащих в той или иной мере стекловидную фазу.

Можно полагать, что «эффект закалки» присущ любым керамическим материалам, содержащим кристаллическую фазу в мелкодисперсном виде, распределенную в стекле, когда с концентрацией напряжений на границе кристалл — стекло можно не считаться.

Необходимо отметить, что «эффект закалки» может быть частично или полностью исключен путем длительной выдержки (4—6 час) при 750° С.

Указанное обстоятельство говорит в пользу предположения, что «эффект закалки» связан с возникновением термических напряжений, подобно тому, как это происходит при закалке стекла, и, следовательно, он должен быть связан с температурой стеклования.

Приведенные данные наглядно подтверждают, что режим тепловой обработки в значительной степени определяет физико-механические свойства керамики. Применяя тот или иной режим, можно в довольно широких пределах изменить свойства радиокерамики, изготавливаемой из одной и той же смеси сырьевых материалов.

13-3. МЕТОДИКА И АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА

Сложность и многообразие процессов, протекающих в керамике при ее тепловой обработке, зависимость конечных свойств от влияния большого количества факторов, зачастую действующих в самых

различных направлениях, меняющихся от их сочетания и концентрации, — предопределили то положение, при котором в разработке рациональных режимов обжига пока еще главенствующую роль занимает эксперимент.

Существует значительное количество разнообразных методов и приборов, позволяющих изучать поведение керамики при ее тепловой обработке. Рассмотрим некоторые из них, нашедшие наиболее широкое применение при исследовании керамики.

Дифференциальный термический анализ

Одно из первых мест в этом ряду занимает по праву термический анализ. Академиком Н. С. Курнаковым была предложена установка для качественного термического анализа, схема которой представлена на рис. 13-9.

Как известно, принцип термического анализа заключается в том, что с помощью дифференциальной термопары определяется разность температур внутри эталона и исследуемого образца при обязательном линейном подъеме температуры окружающей среды. Благодаря этому создается возможность выявить процессы, происходящие в исследуемом материале, идущие с поглощением или выделением тепла.

Из теории теплового регулярного режима вытекает, что при линейном изменении температуры среды, в которой находится образец цилиндрической формы, разность между температурой поверхности и центра образца определяется следующим уравнением:

$$\Delta T = \frac{bR^2}{4a},$$

где a — температуропроводность;

b — скорость подъема температуры;

R — радиус образца.

Разность температур, которую определяет дифференциальная термопара, равна:

$$\Delta T = T_{ц.эт} - T_{ц.обр} = \frac{b}{4} \left(\frac{R_{эт}^2}{a_{эт}} - \frac{R_{обр}^2}{a_{обр}} \right).$$

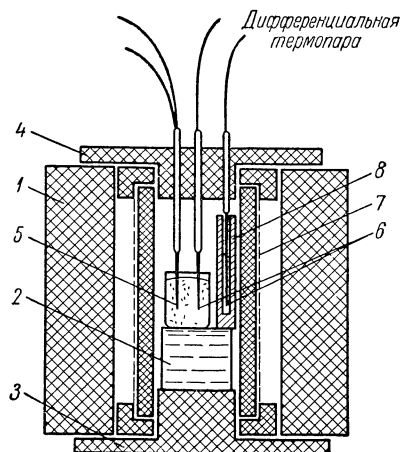


Рис. 13-9. Схема установки Н. С. Курнакова для термического анализа.

1 — платиновый тигель с исследуемым веществом; 2 — огнеупорная подставка; 3 — нижняя крышка печи; 4 — верхняя крышка; 5 — рабочий конец термопары; 6 — рабочие концы дифференциальной термопары; 7 — нагреватель печи; 8 — эталонный образец.

Для того чтобы дифференциальная кривая при отсутствии в испытуемом образце выделения или поглощения тепла шла по нулевой линии, или, иначе говоря, чтобы на этой кривой не было ложных эффектов, необходимо соблюдение следующего равенства:

$$\frac{R_{\text{ЭТ}}^2}{a_{\text{ЭТ}}} = \frac{R_{\text{обр}}}{a_{\text{обр}}},$$

что возможно либо посредством соответствующего подбора диаметра эталона, либо применением для изготовления эталона материала с температуропроводностью, равной или близкой к температуропроводности материала исследуемого образца.

Существующие установки для комплексного термического анализа, как правило, представляют собой пирометр Курнакова с усовершенствованиями.

Результаты анализа записываются оптическим методом на фотобумаге, укрепленной на барабане.

В качестве измерительного прибора, работающего с дифференциальной термопарой, используется зеркальный гальванометр.

Для контроля температуры применяется милливольтметр или зеркальный гальванометр.

Применение оптической записи требует наличия темного помещения или камеры для установки, а также фото-

Рис. 13-10. Блок-схема установки для комплексного термического анализа.

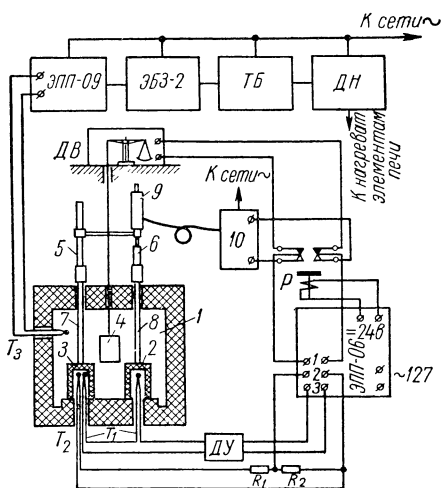
ЭБЗ-2 — электронный блок; ТБ — тиратронный блок; ДН — дроссели насыщения; ДВ — датчик изменения веса; ДУ — дополнительный усилитель; ЭПП-09 и ЭПП-06 — электронные потенциометры; T_1 — дифференциальная термopapa; T_2 и T_3 — термopapa; R_1 и R_2 — делитель напряжения; P — реле.

1 — камера печи; 2 — эталонный образец; 3 и 4 — образцы из исследуемого материала; 5 и 6 — стержни датчика усадки; 7 и 8 — вставки из огнеупорного материала; 9 — индукционный датчик; 10 — блок питания и детектирования.

лаборатории, что значительно удлинит время, необходимое для анализа. Существенным недостатком такой конструкции является невозможность вести наблюдения в процессе анализа.

Более совершенной термографической установкой для комплексного термического анализа, в которой учтены недостатки оптической системы, является установка, разработанная Е. И. Рокицким, Н. М. Давыдовым и М. И. Нейманом. На рис. 13-10 показана блок-схема этой установки.

В камеру печи 1 помещены три образца: эталонный образец 2 и образцы из исследуемого материала 3 и 4. Образец 3 служит для



определения усадки и выявления термоэффектов, образец 4 — для определения изменения веса. Внутри образцов 2 и 3 размещены спай дифференциальной термопары T_1 , на свободных концах которой при возникновении термоэффектов в исследуемом образце появляется э. д. с. Кроме того, в образце 3 находится спай обыкновенной термопары T_2 , предназначенной для измерения температуры внутри него. Образец 4 подвешивается в печи на платиновой проволоке. Верхний конец ее прикрепляется к коромыслу весов, являющихся составной частью датчика изменения веса ДВ. Для

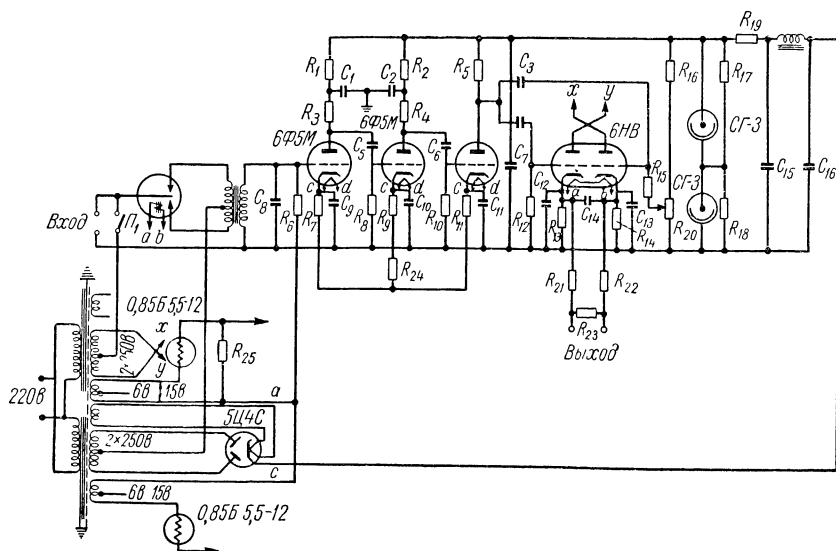


Рис. 13-11. Схема дополнительного усилителя.

фиксации усадки образца 3 служит устройство, состоящее из двух стержней 5 и 6, оканчивающихся вставками 7 и 8 из огнеупорного материала. При появлении усадки образца 3 стержни 5 и 6 воздействуют на индукционный датчик 9.

Запись показаний температуры внутри образца, термоэффектов, усадки и изменений веса производится на трехточечном электронном потенциометре типа ЭПП-06 со шкалой от $-1,8$ до $+3,0$ мв. Для того чтобы на трехточечном приборе можно было записать четыре величины, в схему введено реле P , попеременно подключающее одну из точек прибора то к датчику изменений веса, то к датчику усадки.

Для увеличения чувствительности установки в цепь дифференциальной термопары включен дополнительный усилитель ДУ, схема которого представлена на рис. 13-11. Автоматическое ведение печи по заданной программе осуществляется установкой, конструкция и описание которой приведены в гл. 15. Чувствительным элементом установки служит термопара T_3 (см. рис. 13-10).

Регулировка температуры печи не производится по термопаре T_2 , так как при появлении термоэффектов в образце 3 температура внутри него может резко измениться, что, в свою очередь, вызовет нарушение линейного закона изменения температуры среды, окружающей образцы.

Принципиальная схема датчика изменения веса образца приведена на рис. 13-12. Основными частями датчика являются весы 3 типа Т-200 и следящая система, автоматически их уравнивающая.

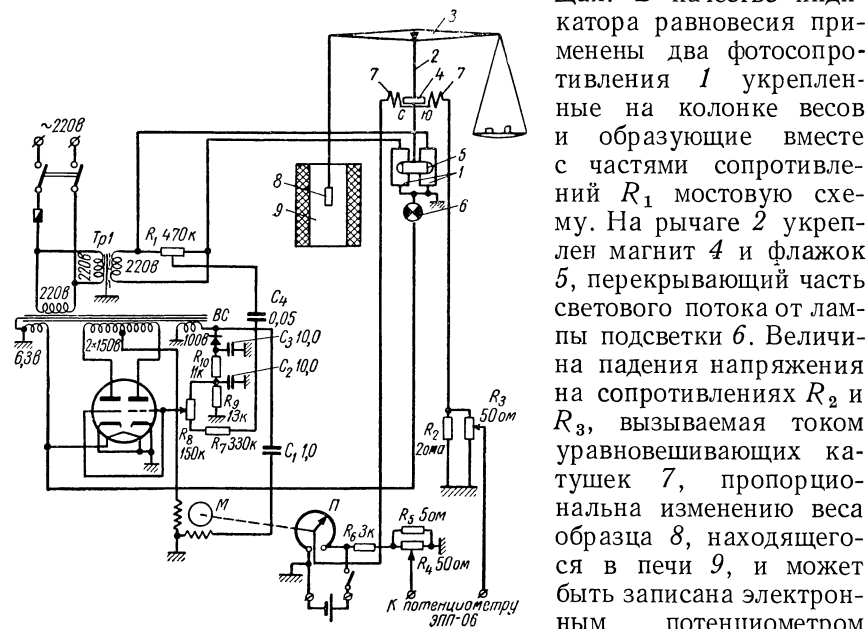


Рис. 13-12. Принципиальная схема датчика изменения веса образца.

М — двигатель; П — потенциометр; 1 — фотосопротивления; 2 — рычаг; 3 — коромысло весов; 4 — магнит; 5 — флажок; 6 — лампа подсветки; 7 — уравнивающие катушки; 8 — образец; 9 — печь.

На рис. 13-13 показана принципиальная схема датчика усадки, состоящего из индукционного датчика, блока питания и детектирования. Индукционный датчик обладает линейной характеристикой в пределах ± 4 мм. Стабилизация напряжения, питающего индукционный датчик, обеспечивается барретером Б типа 0,425Б 5,5-12, включенным последовательно с нагрузочным сопротивлением R_1 . Как показал опыт, ток, потребляемый индукционным датчиком, практически не зависит от положения сердечника С, что дает возможность применять описанную выше схему стабилизации.

Величина напряжений, индуцируемых в катушках датчика L_2 и L_3 , зависит от положения сердечника С. Эти напряжения выпря-

мляются германиевыми диодами типа Д2В, и разность их постоянных слагающих поступает на делитель R_4 и R_5 , а оттуда подается на электронный потенциометр ЭПП-06. Ввиду того, что напряжения на катушках L_2 и L_3 никогда не бывают равны нулю, для нормальной работы схемы не требуется коммутирующего переменного напряжения.

В качестве нагревательных элементов печи для установки комплексного термоанализа применены силитовые стержни. Печь имеет цилиндрической формы камеру, футерованную огнеупором

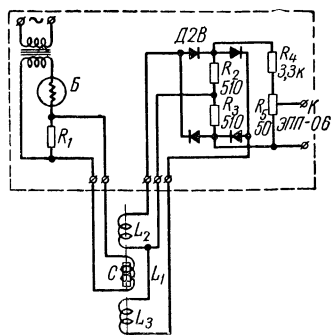


Рис. 13-13. Принципиальная схема датчика усадки.

Б — баррертер; С — сердечник; L_1 , L_2 , L_3 — обмотки индукционного датчика; Д2В — германиевый диод.

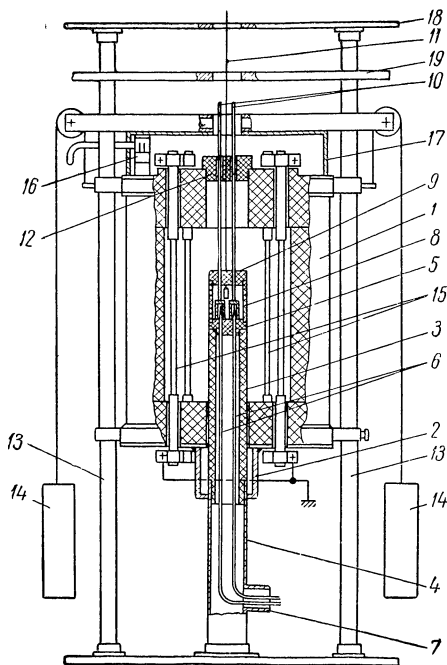


Рис. 13-14. Электрическая печь.

1 — кожух; 2 — втулка; 3 — корундовый цилиндр; 4 — труба; 5 — столик; 6 — термопары; 7 — патрубок; 8 — капсуль; 9 — крышка; 10 — керамические вставки; 11 — платиновая нить; 12 — крышка; 13 — направляющие колонки; 14 — грузы; 15 — силитовые стержни; 16 — блокировка; 17 — коробка блокировки; 18 — платформа; 19 — экран.

(рис. 13-14). Кожух печи 1 изготовлен из стальной трубы диаметром 420 мм, которая сверху и снизу закрыта стальными дисками с отверстиями. К нижнему диску приварена втулка 2, защищающая от перегрева и механических повреждений стык пустотелого цилиндра 3, с поддерживающей его стальной трубой 4. Втулка обеспечивает также достаточную изоляцию камеры печи от окружающей среды. Сверху на цилиндр 3 устанавливается столик 5 из высокоглиноземистой керамики, на котором размещаются испытуемый и эталонный образцы. Термопары 6 проходят через отверстия в столике внутрь цилиндра 3 и через патрубок 7 выводятся наружу. Образцы защищаются от теплового излучения нагревателей корундовым капселем 8, закрытым крышкой 9 с отверстиями, через которые проходят

керамические вставки 10 датчика усадки и платиновая нить 11, идущая к датчику изменения веса. Верхнее отверстие камеры печи закрывается крышкой 12. Печь может перемещаться по направляющим колонкам 13 вверх и вниз. Вес печи уравновешен грузами 14.

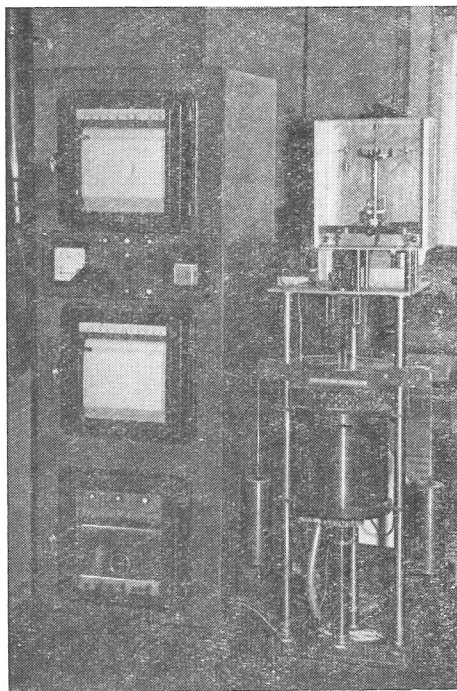


Рис. 13-15. Общий вид установки для комплексного термического анализа.

Для удобства установки образцов печь опускается вниз, открывая для их загрузки столик. После их установки печь может быть поднята без нарушения взаимного расположения образцов.

Нижние концы стержней 15 соединены вместе и заземлены. В результате этого нижний диск и втулка 2 имеют нулевой потенциал, что препятствует проникновению помех в измерительные цепи. Верхние концы стержней подключены к нижним контактам блокировки 16, которая автоматически разрывает цепь электропитания печи при ее опускании. В рабочем положении верхние концы стержней и блокировка закрыты коробкой 17, предохраняющей от случайного прикосновения к токоведущим частям. Наверху колонок 13 монтируется платформа 18, служащая для размещения датчиков усадки и

изменения веса. Она защищена от теплового излучения печи экраном 19 из листового алюминия.

Общий вид установки показан на рис. 13-15.

Технические данные описанной установки следующие:

Рекомендуемые масштабы записи:

для термоэффектов	8—10 мкв на 1 дел.
для измерений веса	10 мг » 1 »
для усадки	0,1 мм » 1 »

Образец для анализа:

диаметр	12 мм
высота	30 »

Весовой образец:

диаметр	12 »
высота	10 »

Ширина и скорость движения диаграммы 275 мм, 90 мм/час

Скорость подъема температуры и охлаждения от 0 до 400° С в час

Наибольшая рабочая температура печи	1500° С
Продолжительность выдержки	до 5 час
Потребляемая мощность	не более 5 квт
Питающая сеть	трехфазная, 380/220 в
Площадь, занимаемая установкой	2×0,8 м ²

Дилатометрическая установка класса 0,5 с непосредственной записью показаний на электронном потенциометре типа ЭПП-09

Д и л а т о м е т р и ч е с к а я у с т а н о в к а представляет собой автоматическое оптико-механическое устройство, преобразующее изменение линейных размеров керамического образца от температуры в электрический сигнал, который в конечном счете подается на самопишущий прибор типа ЭПП-09.

Принцип действия дилатометра заключается в следующем.

Оптически увеличенное изображение одного конца образца проектируется с помощью зрительной трубы и яркой лампы подсвечивания, расположенной за образцом, на специальное фотосопротивление с очень узкой рабочей частью, примерно 0,3—0,5 мм. Фотосопротивление включено в мостовую схему. Сопротивления моста подобраны таким образом, что во время половинного перекрытия рабочей части ФС мост оказывается сбалансированным. При изменении длины образца изображение его конца перемещается по фотосопротивлению, открывая и перекрывая его рабочую часть, что выводит мост из равновесного состояния. Мост питается переменным напряжением, поэтому при разбалансе на диагонали моста появляется переменное напряжение той или иной фазы, которое подается на фазочувствительный электронный усилитель. К выходу электронного усилителя подключается реверсивный двигатель типа РД-09.

В зависимости от фазы разбаланса он перемещает фотосопротивление так, чтобы изображение образца все время закрывало половину рабочей части ФС, т. е. осуществляет автоматическое подержание моста в равновесном состоянии. Подвижная каретка, на которой находится фотосопротивление, жестко связана с реостатным датчиком изменения длины образца. Таким образом, величина сигнала, снимаемого с реостатного датчика, меняется соответственно перемещению конца образца.

Аналогичное устройство (оптико-механическая часть с электронным усилителем, фотосопротивлением и реостатным датчиком) независимо от первого «следит» за другим концом образца. Реостатные датчики соединены между собой так, что снимаемые с них сигналы складываются и подаются на самопишущий прибор. Сумма же сигналов пропорциональна сумме перемещений концов образца, т. е. изменению его линейных размеров. Следует отметить, что лампы подсвечивания должны быть достаточно мощными, чтобы надежно «перебивать» собственное свечение образца при высоких температурах.

Схема установки представлена на рис. 13-16. Силитовая электрическая печь 2, в которой происходит нагревание исследуемого образца 6, имеет два сквозных отверстия 3 диаметром 8 мм; расстояние между их центрами равно 102 мм. Линия, соединяющая центры

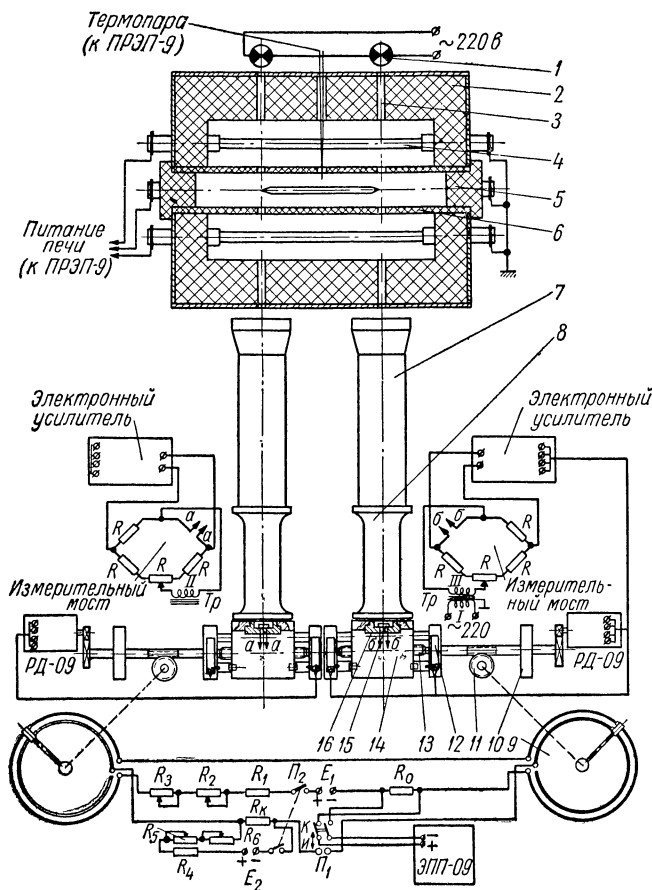


Рис. 13-16. Схема высокотемпературного dilatометра.

1 — кинопроекционная лампа; 2 — печь; 3 — отверстие; 4 — сили-
товый стержень; 5 — пробка; 6 — образец; 7 — визирная труба; 8 —
зачерненная труба; 9 — реостатный датчик; 10 — ось; 11 — червяк;
12 — концевой выключатель; 13 — винт; 14 — каретка; 15 — фотосо-
противления; 16 — матовое стекло.

противоположных отверстий, пересекается с продольной осью печи. За печью точно против отверстий расположены две кинопроекционные лампы 1. Перед печью против отверстий установлены оптические визирные трубы 7, в качестве которых используются нивелиры с двойными объективами, для сокращения расстояния между наблюдаемым объектом и объективом до 200 мм; при этом получается примерно десятикратное увеличение. Со стороны оку-

ляра на нивелир навинчивается специальная труба 8, зачерненная изнутри сажей для предотвращения отражения. Вплотную к открытому концу трубы помещается фланец с фотоспротивлением 15, расположенным на подвижной каретке 14. Двигателем РД-09 каретка может перемещаться в плоскости, поперечной оси нивелира, по цилиндрическим направляющим благодаря винту 13, проходящему через центральную гайку каретки. На одной оси с винтом находится червяк 11, который входит в зацепление с червячным колесом реостатного датчика 9. Установка образца в печи и наводка на резкость производится по матовому стеклу, вставляемому взамен панели с фотоспротивлением 16. Концевые выключатели 12 предназначены для отключения двигателей РД-09 при удлинении образца более чем на 5 мм или при каких-нибудь неполадках в аппаратуре. Обратное включение может быть произведено только вручную.

В качестве фазочувствительного усилителя в установке применяется незначительно переделанный электронный блок прибора ЭПП-09. Реостатные датчики соединены между собой последовательно и через сопротивления R_1 , R_2 , R_3 подключены к элементу E_1 (ЗСЛ-30, э. д. с. 1,5 в). Сопротивление R_1 является ограничительным; R_2 , R_3 служат для грубой и точной установки рабочего тока. Изменяя величину рабочего тока, можно получать различные пределы измерения.

Сопротивления R_k , R_4 , R_5 , R_6 и второй элемент E_2 (ЗСЛ-3) служат для компенсации начального напряжения, снимаемого с реостатных датчиков, т. е. установки нуля или при необходимости — для смещения нуля в ту или иную сторону в процессе обжига. Сопротивление R_k , на котором падает компенсирующее напряжение, подключается встречно напряжению, снимаемому с реостатных датчиков.

Сопротивление R_0 служит для установки рабочего тока при положении переключателя $П_2$ на K (контроль). Положение $И$ обозначает «измерения». Переключатель $П_1$ служит для отключения измерительной схемы от питающих элементов (E_1 и E_2).

Описанная установка осуществляет автоматическую непрерывную запись удлинения образца и температуры на одной диаграмме, которая легко расшифровывается, и на той же диаграмме строится кривая коэффициента линейного расширения образца. Расшифровка диаграммы может также производиться автоматически.

Технические характеристики установки следующие:

Рекомендуемая скорость программного подъема температуры	100° С в час
Наибольшая рабочая температура	1450° С
Пределы измерений	от 1 до 5% длины образца
Размеры исследуемого образца	100×35×3 мм
Точность измерения	± 0,005 мм
Потребляемая мощность (с учетом печи)	не более 5 квт
Площадь, занимаемая установкой	2 м ²
Программный подъем температуры осуществляется при помощи регулятора в диапазоне	от 0 до 500° С в час

Установка с регулируемой в широких пределах газовой средой в процессе обжига керамики

Известно, что на свойства керамики влияет газовая среда при обжиге. Однако до настоящего времени это явление недостаточно исследовано.

Поскольку обычные лабораторные печи не дают возможности регулировать газовую среду при обжиге в широких пределах, применяются специальные установки (рис. 13-17).

Установка состоит из программного регулятора, печи, набора баллонов с разными газами и баллона для приготовления газовой смеси. В камере установлен капсель из глиноземистой керамики,

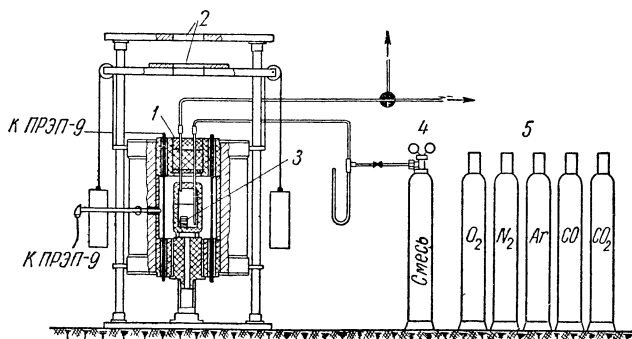


Рис. 13-17. Схема установки с регулируемой в широких пределах газовой средой.

1 — установка; 2 — отверстия для загрузки; 3 — испытуемые образцы; 4 — баллон со смесью; 5 — баллоны с газами для смесей.

в котором находятся испытуемые образцы и создается нужная газовая среда. Для того чтобы имитировать наиболее часто встречающиеся при обжиге керамики газовые среды, целесообразно иметь в баллонах следующие газы: кислород, азот, окись углерода, двуокись углерода. В качестве нейтральной среды может быть использован аргон или азот. Изготовленные смеси до обжига анализируются газоанализатором типа ГХП-3.

Технические данные установки следующие:

Внутренние размеры рабочей камеры установки:

диаметр	80 мм
высота	80 »
Наибольшая рабочая температура печи . . .	1500° С
Наибольшая скорость подъема температуры	400° С в час
Наибольшая продолжительность выдержки	5 час
Давление газа, поступающего в капсель . . .	до 40 мм вод. ст.
Потребляемая мощность	не более 5 квт
Питающая сеть	трехфазная, 380/220 в
Частота питающей сети	50 гц
Площадь, занимаемая установкой	4 м ²
Точность повторения одной и той же программы	± 5° С

Установка класса 0,2 для измерения температуры обжига керамики

Установка предназначена для измерения с высокой точностью температуры в процессе обжига керамики. Она снабжена программным регулятором и лабораторным потенциометром КЛ-48. На рис. 13-18 приведена схема установки.

Испытуемые образцы нагреваются в капсуле печи с силовыми нагревателями. Измерение температуры производится платинородий-платинородиевыми термопарами, обладающими повышенной стойкостью по сравнению с обычными платинородий-платиновыми термопарами. Одна из этих термопар работает в комплекте с электронным потенциометром типа ЭПП-09 и служит для регулирования

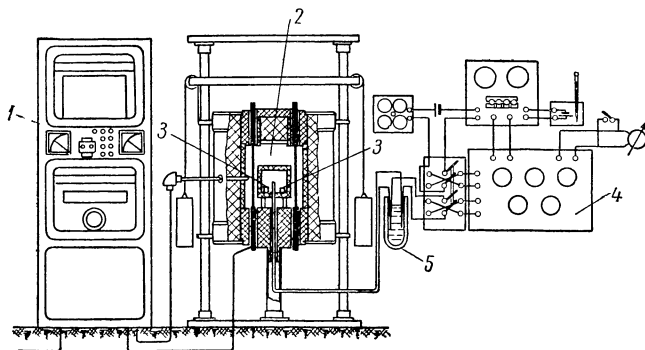


Рис. 13-18. Схема установки класса 0,2 для измерения температуры обжига керамики.

1 — программный регулятор; 2 — камера печи; 3 — обжигаемые образцы; 4 — потенциометр типа КЛ-48; 5 — сосуд Дьюара.

температуры в камере печи. Вторая термопара находится непосредственно в капсуле с образцами и ее э. д. с. измеряется лабораторным потенциометром КЛ-48.

Программный регулятор может поддерживать температуру во время выдержки с отклонениями от средней ее величины, не превышающими $\pm 2^\circ \text{C}$. Основная погрешность потенциометра КЛ-48 при измерении температуры в интервале $1490\text{--}1500^\circ \text{C}$ не превосходит $\pm 0,15^\circ \text{C}$. Таким образом, разность между верхней и нижней температурными границами спекания может быть определена с точностью около $\pm 3^\circ \text{C}$.

Технические данные установки следующие:

Внутренние размеры рабочей камеры:

диаметр	80 мм
высота	80 »
Наибольшая рабочая температура печи . .	1500°C
Наибольшая скорость подъема температуры	500°C в час
Наибольшая продолжительность выдержки	5 час

Отклонение температуры при выдержке от средней ее величины	не более $\pm 3^{\circ}\text{C}$
Потребляемая мощность	не более 5 <i>квт</i>
Питающая сеть	трехфазная, 380/220 <i>в</i>
Частота питающей сети	50 <i>гц</i>
Площадь, занимаемая установкой	3,5 <i>м</i> ²

Установка для закалки керамики

Установка конструкции Н. М. Давыдова предназначена для обжига керамики с последующей закалкой с любой заранее заданной температуры. Закалка может быть произведена как в процессе нагрева до конечной температуры и выдержки при этой температуре, так и в процессе охлаждения.

Установка состоит из программного регулятора с несколько видоизмененным задатчиком и печи. Для создания дополнительной выдержки перед закалкой, в типовой электронный блок с задатчиком вмонтировано второе реле времени. Температура закалки и выдержка при ней предварительно задаются путем установки индекса сигнального контакта электронного потенциометра типа ЭПП-05 и дополнительного контакта на задатчике. Принципиальная схема установки приведена на рис. 13-19 (вклейка). Для автоматического выбрасывания образцов из печи разработан специальный механизм сброса.

До окончания первой выдержки установка для закалки работает так же, как обычный программный регулятор. После этого температура печи будет падать до тех пор, пока не достигнет температуры, на которую установлен индекс сигнального контакта КЗ потенциометра ЭПП-05 (температура закалки). Замыкание контакта КЗ вызывает срабатывание реле P_{11} , которое:

- 1) своим контактом *а* запускает моторное реле времени $PВ_2$;
- 2) контактом *б* размыкает цепь реле P_2 и P_{21} ;
- 3) контактом *в* отключает подвижный контакт *а* сопротивления R_3 , а контактом *г* включает в схему контакт *б*, заранее установленный в соответствии с заданной температурой закалки.

Контакт *д* служит для самоблокировки реле P_{11} . Так как реле P_2 и P_{21} выключились, реле выдержки P_1 снова получает питание; цепь реле P_3 и P_4 восстанавливается, и регулятор вновь сможет производить регулирование мощности. Температура печи станет равна требуемой закалочной температуре в соответствии с положением контакта *Б* на задатчике. Эта температура будет поддерживаться в течение времени, установленного на реле $PВ_2$. При его срабатывании возбуждается реле P_{12} . Контакт *а* реле P_{12} включает реле P_{13} , которое, в свою очередь, возбуждает реле P_{13} . При этом пускается приводной двигатель механизма закалки M_5 и возбуждается электромагнит фрикционной передачи. Загрузка выбрасывается из печи и попадает в соответствующую охлаждающую среду. Кроме того, реле P_{12} своим контактом *б* обесточивает цепь обмотки реле P_{11} , которое контактом *а* останавливает двигатель M_4 реле

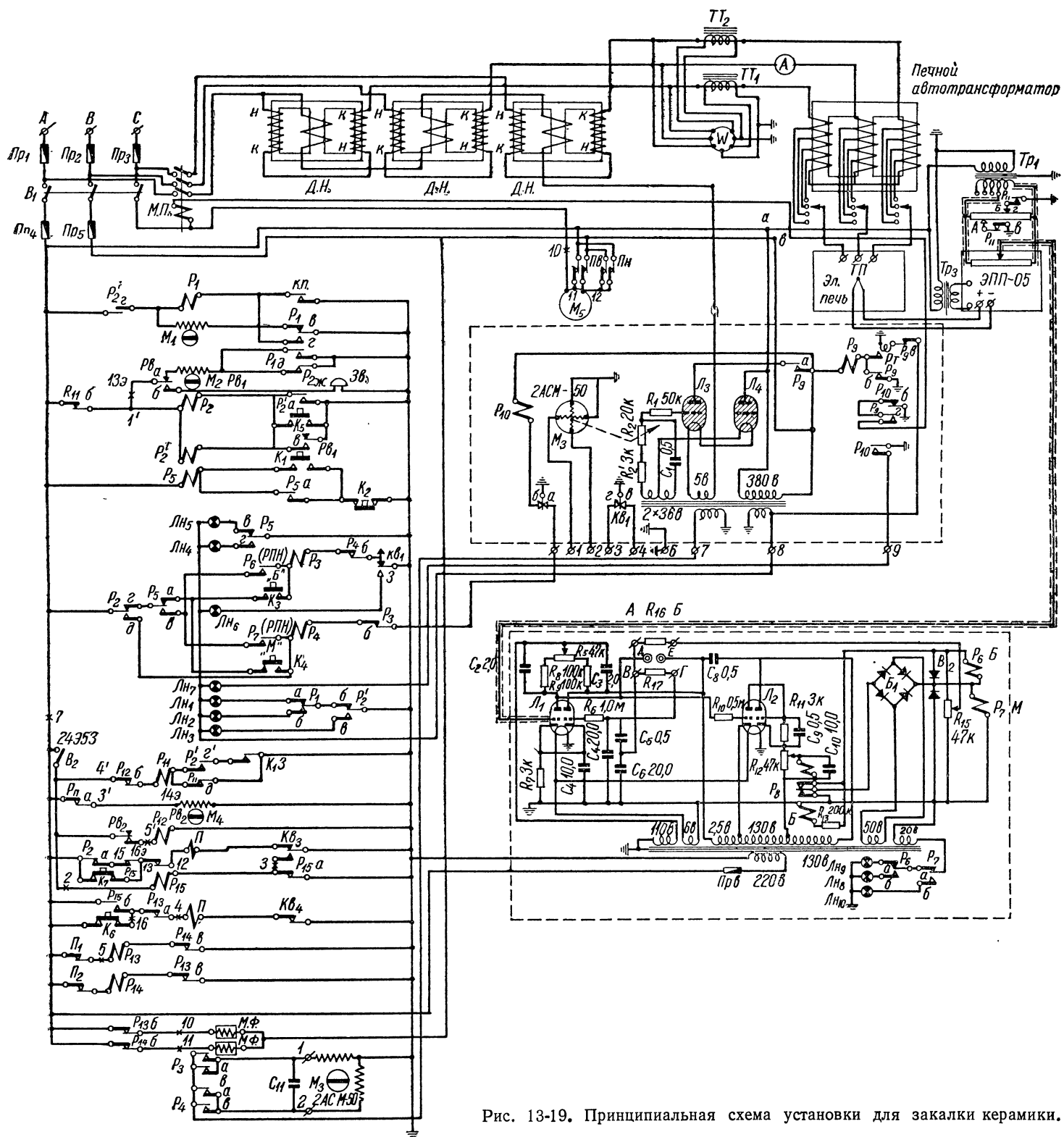


Рис. 13-19. Принципиальная схема установки для закалки керамики.

$PВ_9$. Снова получают питание реле P_2 и P_{21} через нормально замкнутый контакт $б$ реле P_{11} и печь начнет охлаждаться.

После сброса загрузки, при срабатывании концевого выключателя $КВ_3$, двигатель M_5 реверсируется посредством реле P_{15} , $P_{14б}$ и P_{14} , керамическая подставка возвращается обратно, и печь закрывается. Для удобства загрузки печи имеется ручное управление двигателем механизма закалки (кнопки K_6 и K_7).

Реле, обеспечивающие реверсирование двигателя, имеют взаимную блокировку и включаются через промежуточные реле P'_{13} и P'_{14} , замедленные на отпущение.

Основные технические данные установки для закалки следующие:

Пределы регулирования температуры . . .	50—1500° С
Скорость подъема температуры	0—500° С
Точность регулирования температуры (с учетом погрешности прибора ЭПП-0,5) . . .	$\pm 10^\circ$ С
Питающая сеть	трехфазная, 380 в
Потребляемая мощность	не более 5 квт
Тип печи	камерная
Максимальный диаметр закаливаемых образцов	80 мм
Высота загрузки	до 100 мм
Продолжительность первой выдержки . . .	до 5 час
Продолжительность второй выдержки . . .	до 5 »
Продолжительность разгрузки печи при закалке	не более 3 сек
Площадь, занимаемая установкой	1,5×1 м

Конструктивно установка выполняется в виде блоков, которые размещены в общем шкафу. Внизу на лицевой панели находится электронный блок с задатчиком.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОБЖИГА КЕРАМИКИ

14-1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕЧЕЙ

Печ а м и называются специальные устройства, позволяющие производить заданную тепловую обработку керамических материалов и изделий. Печи состоят из рабочей камеры или канала (туннельные и щелевые), где происходит собственно обжиг, и вспомогательных частей: топок, форсунок (горелок), нагревателей, дутьевых и тяговых механизмов, трансформаторов, измерительной аппаратуры и т. п.

Существует большое количество самых разнообразных печей, отличающихся друг от друга назначением, габаритами, конструкцией, видом топлива и др. В практике нередки случаи, когда для одной и той же цели применяются самые различные типы печей. Для правильного выбора печи представляется необходимым про-

ведение соответствующей классификации их по основным признакам, наиболее полно определяющим условия работы и конструкцию печи.

Печи, применяемые в радиокерамическом производстве, подразделяются:

по назначению: 1) низкотемпературные для неполного обжига; 2) для окончательного обжига; 3) высокотемпературные (обжиг свыше 1500°C);

по технологическому режиму: 1) периодического действия с переменным температурным и тепловым режимом;

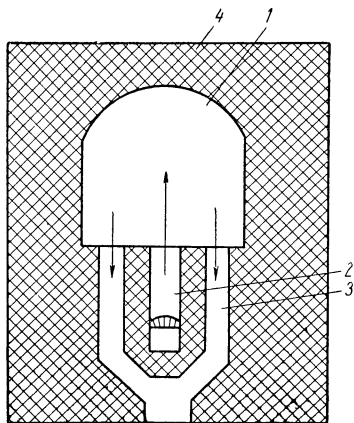


Рис. 14-1. Камерная пламенная печь с обращенным пламенем с подачей его через центральное отверстие в поду.

1 — рабочая камера; 2 — топка и центральный топочный канал; 3 — подовые отверстия для отбора отходящих газов; 4 — кладка.

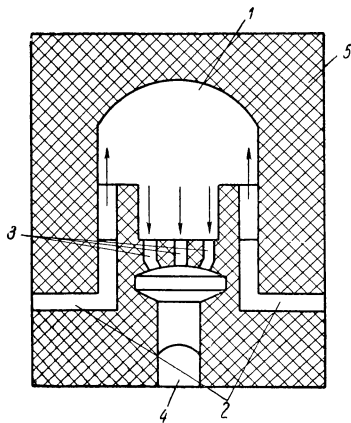


Рис. 14-2. Камерная пламенная печь с обращенным пламенем с подачей его через боковые топочные каналы.

1 — рабочая камера; 2 — топочные каналы; 3 — подовые отверстия для отбора отходящих газов; 4 — боров; 5 — кладка.

2) непрерывного действия с постоянным температурным и тепловым режимом; 3) непрерывного действия с периодической загрузкой и постоянным температурным и тепловым режимом;

по виду топлива: 1) на твердом топливе; 2) на жидком топливе; 3) на газообразном топливе; 4) на электроэнергии;

по виду рабочей камеры (канала): 1) камерные; 2) туннельные; 3) щелевые;

по движению тепловых (газовых) потоков:

1 — камерные печи; 1) с обращенным пламенем с подачей его через центральное отверстие в поду (рис. 14-1); 2) с обращенным пламенем с подачей его через боковые топочные каналы (рис. 14-2); 3) с тангенциальным пламенем (рис. 14-3); 4) комбинированные с тангенциальным и обращенным пламенем при подаче его через центральное отверстие в поду; 5) с естественным движением;

II — туннельные и щелевые печи: 1) противоточные; 2) параллельноточные;

по способу обслуживания: 1) с ручным управлением; 2) с автоматическим управлением.

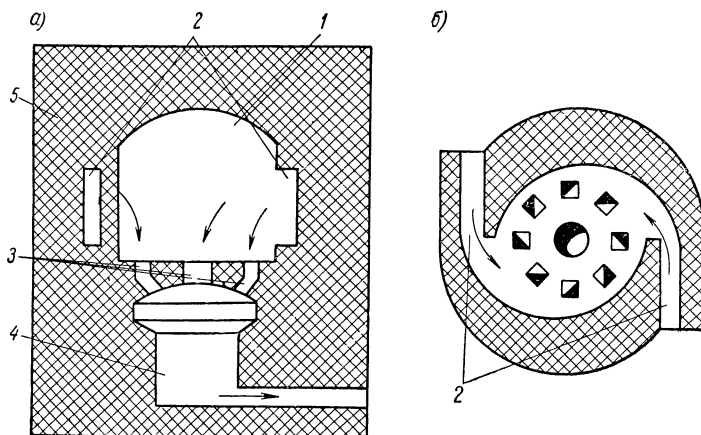


Рис. 14-3. Камерная пламенная печь с тангенциальным пламенем: а — продольный разрез; б — поперечный разрез по топкам.

1 — рабочая камера; 2 — топки; 3 — подовые отверстия для отбора отходящих газов; 4 — стакан; 5 — кладка.

Пользуясь приведенной классификацией, можно достаточно подробно и всесторонне оценивать печи. Так, например, представленная на рис. 14-4 печь в соответствии с классификацией может быть описана так: электрическая камерная печь периодического действия с автоматическим контролем, переменным температурным и тепловым режимом для окончательного обжига керамики.

14-2. ПЛАМЕННЫЕ ПЕЧИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ (КАМЕРНЫЕ)

Камерные пламенные печи, или, как они иначе называются, горны, нашли большое применение в производстве радиокерамики. Широкое использование печей этого типа, несмотря на присущие им весьма существенные недостатки, речь о которых пойдет ниже, обусловлено рядом причин. К этим причинам могут быть отнесены, во-первых, исторически сложившиеся условия развития радиокерамики на базе обычной керамической технологии, в которой в то время преобладали печи типа горнов; во-вторых, простота конструкции горнов, постройка которых могла быть осуществлена силами радиокерамических заводов, а также легкость их освоения и обслуживания.

Наряду с этим горн обладает рядом существенных недостатков, значительно превосходящих его положительные стороны, вследствие

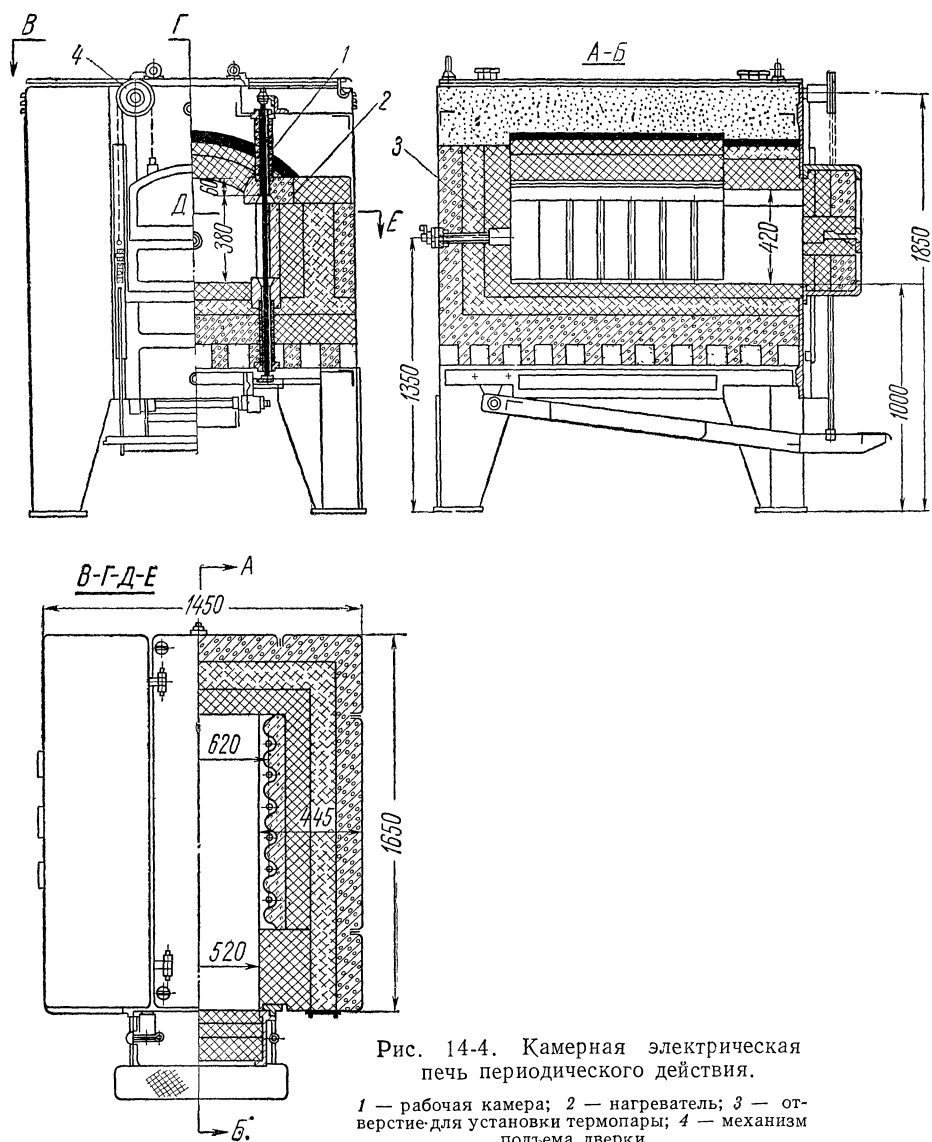


Рис. 14-4. Камерная электрическая печь периодического действия.

1 — рабочая камера; 2 — нагреватель; 3 — отверстие для установки термопары; 4 — механизм подъема дверки.

чего в настоящее время наметилась тенденция к замене горнов более прогрессивным оборудованием.

Основные недостатки горнов следующие: низкая производительность из-за периодичности работы, тяжелые условия труда, особенно при загрузке и выгрузке; плохая повторяемость обжигов; трудность механизации и автоматизации ручных операций и всего процесса обжига в целом.

Полный цикл обжига керамики в горне складывается из следующих этапов: загрузки; нагрева по определенной программе изменения температуры во времени; выдержки в течение некоторого времени при предельной температуре; охлаждения — либо по программе, либо естественного; выгрузки обожженных изделий.

Таким образом, на протяжении одного цикла кладка печи претерпевает достаточно резкие изменения температуры от какой-то начальной, обычно $60\text{--}80^\circ\text{C}$, до максимальной, достигающей $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$, а в высокотемпературных горнах 1750°C и выше и затем, после охлаждения, снижающейся снова до $60\text{--}80^\circ\text{C}$. Нагрев футеровки и охлаждение ее в течение каждого цикла приводят к излишним затратам тепла и, следовательно, к большому расходу топлива на единицу обожженной продукции по сравнению с туннельными печами, где эти потери исключены, так как нагрев и охлаждение проводятся один раз в течение кампании работы печи, длящейся несколько месяцев. Помимо этого, из-за циклического изменения температуры стойкость огнеупорной кладки резко снижается. Частая смена футеровки дополнительно удорожает стоимость обжига в горне. Наконец, периодичность работы горна затрудняет организацию поточного производства и вызывает создание больших заделов незавершенной продукции на различных операциях перед обжигом и после него.

Перечень положительных и отрицательных сторон конструкции печей этого типа можно было бы продолжить, однако и указанных достаточно, чтобы определить место горнов в производстве. Применение горнов может оказаться наиболее приемлемым в условиях мелкосерийного производства при широкой номенклатуре изделий из различных керамических материалов, требующих большого разнообразия тепловых режимов, отличающихся как по температуре, так и по времени воздействия ее. В этом случае создаются известные неудобства в использовании туннельных печей вследствие очень частой перестройки режима. Горны могут оказаться также полезными и в условиях массового производства, например для синтеза каких-либо высокотемпературных спечов, требующихся в небольших количествах. Для обжига крупногабаритных изделий, обжигаемых в подвешенном состоянии (длинных осей, труб и т. п.), горн сохраняет свое значение как наиболее целесообразное, а в ряде случаев и единственно возможное оборудование.

Горн с круглой рабочей камерой объемом 7 м^3 . На рис. 14-5 представлен горн с круглой рабочей камерой объемом 7 м^3 , работающий на жидком топливе. По характеру движения тепловых (газо-

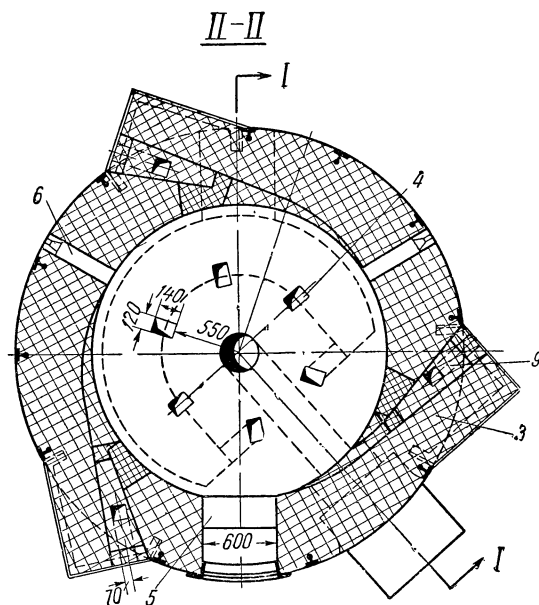
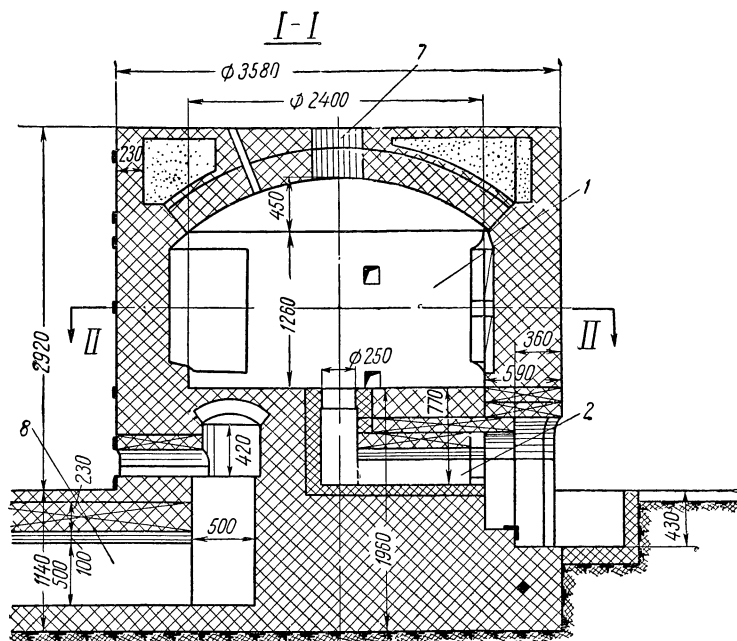


Рис. 14-5. Горн с круглой рабочей камерой объемом 7 м³.

1 — рабочая камера; 2 — центральная топка; 3 — тангенциальные топки; 4 — подовые отверстия для отбора отходящих газов; 5 — загрузочное отверстие; 6 — места установки термпар; 7 — вентиляционный канал; 8 — боров; 9 — топочные каналы для растопки горна.

вых) потоков горн относится к группе печей с комбинированным, а именно с тангенциальным и обращенным пламенем при подаче его через центральное отверстие в поду. Основное назначение этого горна — окончательный обжиг радиокерамических деталей и обжиг сырья при температуре до 1450° С.

Отопление печи производится четырьмя топками, из которых три (тангенциальные) расположены по окружности рабочей камеры, а четвертая — в центре ее с подачей пламени снизу вверх. Остальные три топки (благодаря наклону осей в горизонтальной плоскости под определенным углом к стенкам рабочей камеры) обеспечивают подачу пламени по касательной к стенкам, создавая тем самым вращательное движение пламени во всем объеме.

В результате такой схемы движения пламени достигается вполне удовлетворительное распределение температур как по высоте, так и по площади рабочей камеры. Однако одним из неперенных условий достижения малых перепадов температуры по объему печи является необходимость работы ее под некоторым давлением. Работа горна под давлением приводит к созданию в рабочей камере восстановительной либо, в лучшем случае при ведении печи с самым малым допустимым давлением, — нейтральной среды. Это существенный недостаток описываемых печей, затрудняющий их применение для обжига керамики, на свойства которой оказывает влияние газовая среда (конденсаторные титаносодержащие материалы и др.).

В случае необходимости обжига такой керамики приходится увеличивать температурные перепады по садке в связи с необходимостью вести горн при нулевом давлении или небольшом разрежении. Ввиду этого снижается полезная загрузка печи, так как в некоторых местах по объему уже нельзя ставить детали из-за больших отклонений температуры от заданной.

К другим недостаткам печей с тангенциальными топками надо отнести также и то, что колонки капселей, стоящие напротив топок, находятся в гораздо более горячей зоне, чем остальные колонки (в других конструкциях горнов это обстоятельство проявляется в гораздо меньшей степени). Из-за этого перед каждой топкой устанавливаются по две колонки пустых капселей. Если, кроме того, учесть, что и в центре горна остается пустое пространство для прохода пламени из центральной топки, то становится понятным низкий коэффициент полезной загрузки тангенциальных горнов по сравнению с печами иной конструкции.

Загрузка горна производится через специальное загрузочное окно, которое по окончании загрузки закладывается кирпичом и замазывается. Керамические детали или сырьевые материалы загружаются в горн в огнеупорных капселях, из которых состояются колонки. Для деталей, обжигаемых в подвешенном состоянии, колонки составляются из обечаек (капсели без дна), на которые накладывается крышка с укрепленными в ней деталями.

Садка. Плотность и вес садки (садкой называется совокупность всех загружаемых капсулей, обечаек с деталями или материалами) в зависимости от конфигурации и размеров обжигаемых деталей или удельного веса керамического сырья колеблются в весьма широких пределах. Так, например, плотность и вес садки при обжиге в подвешенном состоянии трубчатых заготовок низковольтных конденсаторов в десятки раз меньше, чем при обжиге сырья (глинозема, талька и т. п.).

Плотность и вес садки и ее расположение в печи оказывают большое влияние на качество обжига и требуют в каждом конкретном случае подбора определенного теплового режима. Садка должна быть проницаема для теплового потока по всему объему, чтобы колонки капсулей равномерно омывались проходящими газами и не мешали им уходить после соответствующей тепловой отдачи в боров для выброса в атмосферу. При несоблюдении этих условий в печи создаются значительные перепады температуры, могущие привести к пережогу в местах редкой садки и недожогу в более плотных. Помимо этого, особенно с изменением веса садки меняется инерционность печи, оказывающая влияние на ее характеристики как объекта регулирования. Таким образом, для обеспечения хорошего качества обжига и его повторяемости необходимо строго следить за установкой садки, не допуская отклонений от принятого порядка загрузки.

Колонки капсулей в садке располагаются либо сплошными концентрическими кругами, либо рядами в определенном порядке. Хорошо газопроницаемой является садка отдельными рядами.

На рис. 14-6 представлены типовые схемы садов, применяемые на радиокерамических заводах.

При выборе той или иной схемы садки нужно добиваться наряду с хорошей газопроницаемостью наибольшей полезной загрузки объема рабочей камеры. Если еще учесть, что любая печь имеет некоторые перепады температуры по объему, то задача выбора наиболее рациональной схемы загрузки является далеко не простой, требующей квалифицированного решения. Так, например, при обжиге крупногабаритных деталей предпочтительнее более редкая установка колонок (см. левую схему варианта *в* на рис. 14-6). В этом случае благодаря повышенной газопроницаемости достигается лучшая равномерность температуры по объему садки. Расстановку колонок по правой схеме варианта *в* следует применять при комбинированной (детали из разных материалов или партий сырья) садке.

Горны с объемом рабочей камеры 15 м³ и более. По характеру движения тепловых потоков такие горны относятся к печам с обращенным пламенем с подачей его через боковые топочные каналы. Они работают на жидком топливе (мазуте); отопление рабочей камеры производится шестью или восьмью топками, расположенными по окружности кладки.

Перепад температур по объему садки в описываемых печах несколько выше, чем у печей с тангенциальным пламенем. Это объясняется прежде всего тем, что горны подобного типа, как правило, работают при небольшом разрежении. Благодаря этому в них достаточно устойчиво достигается более окислительная атмосфера. В связи с наличием определенного перепада температур по объему печь загружают комбинированной садкой, состоящей из разных

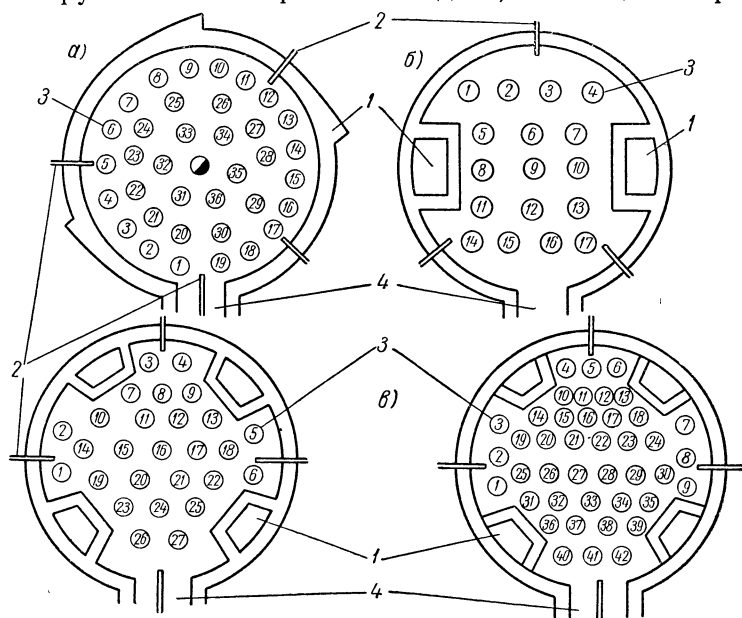


Рис. 14-6. Типовые схемы садок в горнах при обжиге радиокерамики: а — четырехтопочный горн с тангенциальным и обращенным пламенем при подаче его через центральное отверстие в поду; б — двухтопочный горн с обращенным пламенем при подаче его через боковые топочные каналы; в — четырехтопочный горн той же конструкции.

1 — топки; 2 — места установки термопар; 3 — колонки капсулей; 4 — загрузочные отверстия.

материалов и деталей с учетом температурных полей в рабочей камере. Сборная загрузка позволяет более полно использовать рабочий объем.

Горны с объемом рабочей камеры 15 м^3 предназначены для окончательного обжига радиокерамики при температуре до 1450°C . Они нашли некоторое применение в радиокерамическом производстве. Применимость указанных горнов тесно связана с масштабами производства. Полная загрузка горна ввиду обычно малых габаритов радиокерамических деталей требует увеличенных заделов незавершенного производства как перед обжигом, так и после него.

Большая длительность цикла обжига вследствие повышенной тепловой инерции кладки печи по сравнению с горнами меньшего объема также отрицательно сказывается на производственном потоке. К достоинствам таких горнов можно отнести лучшее использование производственных площадей (пятнадцатикубовый горн занимает, например, меньше места, чем два семикубовых и т. п.), более удобные условия загрузки и выгрузки деталей, позволяющие применять различные механизмы (транспортеры, тележки и т. п.) для облегчения труда.

Горны с рабочим объемом более 15 м^3 в радиокерамическом производстве встречаются редко, однако не исключена возможность, что при потребности в выпуске длинных осей или труб (более 1 м) возникнет необходимость в создании и эксплуатации горнов больших объемов.

Печи типа горнов используются также для высокотемпературного обжига керамики. Известны конструкции горнов, позволяющие получить в рабочей камере температуры до $1700\text{--}1750^\circ \text{С}$. Заменой мазута более калорийным топливом, например керосином, подогревом воздуха, подаваемого для горения через форсунки, наконец, дополнительной подачей при высоких температурах кислорода — удается поднять верхний предел температуры еще на $100\text{--}200^\circ \text{С}$ до $1850\text{--}1900^\circ \text{С}$. Однако подобные температуры достигаются ценой больших затрат в относительно малых рабочих объемах. Поэтому в промышленных условиях такие печи встречаются редко.

Серьезным препятствием, ограничивающим применение горнов на температуры выше 1750°С , является стойкость футеровки. При более высоких температурах приходится применять специальную дорогостоящую футеровку, изготовленную из чистых сырьевых материалов, обладающих высокой температурой плавления.

Высокотемпературный лабораторный горн для обжига радиокерамики при температурах до 1750°С . Объем рабочей камеры печи составляет около $0,24 \text{ м}^3$. Конструктивно горн (рис. 14-7) не отличается от обычных печей. Характерной особенностью его является усиленная теплоизоляция рабочей камеры.

Рабочая камера (рис. 14-8) футерована хромо-магнетитовым кирпичом (в полкирпича). Теплоизоляция камеры осуществлена последовательно по полкирпича шамотом класса А, шамотным легковесом класса АЛ-1,3, шамотным легковесом класса БЛ-0,8 и диатомовым кирпичом. Общая толщина футеровки с теплоизоляцией — $2,5$ кирпича.

Благодаря хорошей теплоизоляции температура наружной стенки при температуре в рабочей камере 1750°С составляет всего $40\text{--}60^\circ \text{С}$. Малые потери тепла позволяют поднимать температуру в горне до верхнего предела за $12\text{--}15 \text{ час}$. В данном горне не требуется подогрев воздуха, подаваемого в форсунки, и в качестве топлива можно применять обычный мазут.

Таким образом, одним из самых важных вопросов, стоящих

перед конструктором при проектировании высокотемпературного горна (наряду с правильным выбором качества футеровки, конструкции самого горна, вспомогательных устройств и т. п.), является создание соответствующей теплоизоляции для сведения всех

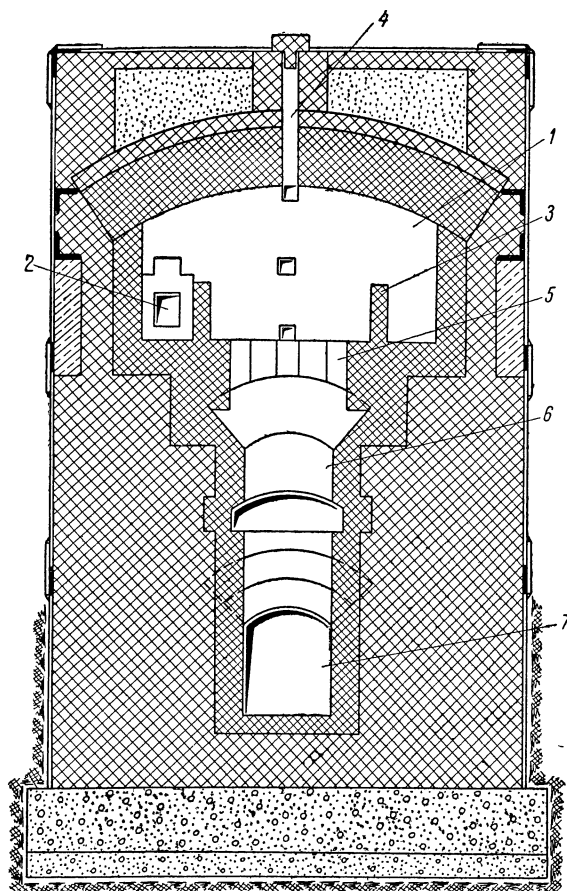


Рис. 14-7. Высокотемпературный лабораторный горн для обжига радиокерамики при температуре до 1750°C .

1 — рабочая камера; 2 — топка; 3 — перевальные стенки; 4 — место установки термопары; 5 — подовые отверстия для отбора отходящих газов; 6 — стакан; 7 — боров.

тепловых потерь к минимуму. Без этого условия невозможно обеспечить высокие температуры в рабочей камере горна.

Отопление горнов. Помимо жидкого топлива для отопления горнов применяется также твердое и газообразное топливо.

Горны на твердом топливе (дровах, угле и т. п.) в радиокерами-

ческой промышленности не используются и представляют только исторический интерес.

Горны с газовым обогревом являются более совершенным оборудованием, и в настоящее время определилась тенденция к переходу с жидкого на газообразное топливо. Газообразное топливо,

помимо чистоты и удобства в работе, позволяет, в частности, осуществлять плавную регулировку подъема температуры с самых низких температур (с температуры окружающей среды), что совершенно невыполнимо при работе на жидком топливе. Кроме того, для обжига радио-керамики газ предпочтительнее жидкого топлива, так как он обладает большим постоянством химического состава, благодаря чему легче поддерживать неизменным состав газовой среды в рабочей камере.

Уже накоплен некоторый опыт эксплуатации в производственных условиях горнов на газовом топливе. В одном из вариантов взамен мазутных форсунок были установлены газовые горелки с комбинированной подачей воздуха. Конструкция газовой горелки ясна из рис. 14-9. Подача воздуха в нее осуществляется одновременно за счет инжекции и принудительно от вентилятора среднего давления.

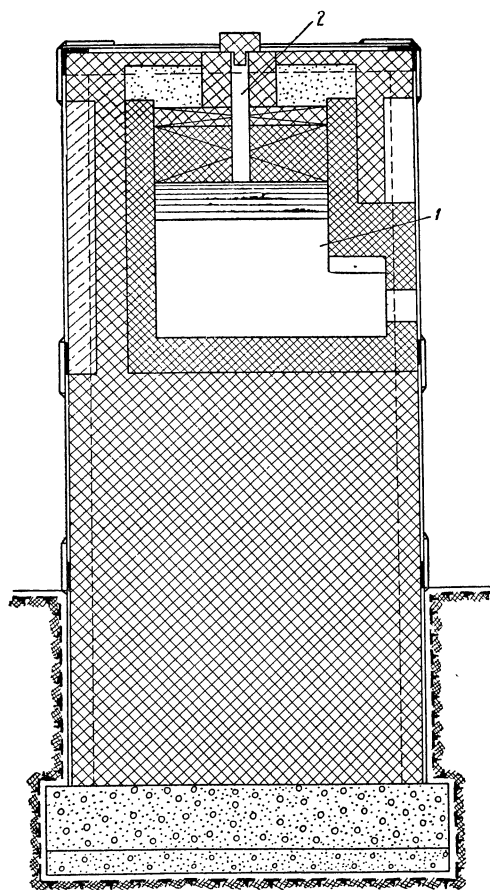


Рис. 14-8. Разрез рабочей камеры высокотемпературного лабораторного горна для обжига радио-керамики при температуре 1750°C .

1 — рабочая камера; 2 — место установки термометра.

С целью снижения температурных перепадов по объему горна, в связи с изменением длины факела при газовом топливе по сравнению с длиной факела на жидком топливе, были переделаны топки и изменены перевальные стенки. Переход на газ обеспечил заводу значительную экономию средств, способствовал лучшему использованию про-

изводственных площадей, облегчил труд обслуживающего персонала.

Высокотемпературная лабораторная газовая печь. На рис. 14-10 дан разрез высокотемпературной лабораторной газовой печи с объ-

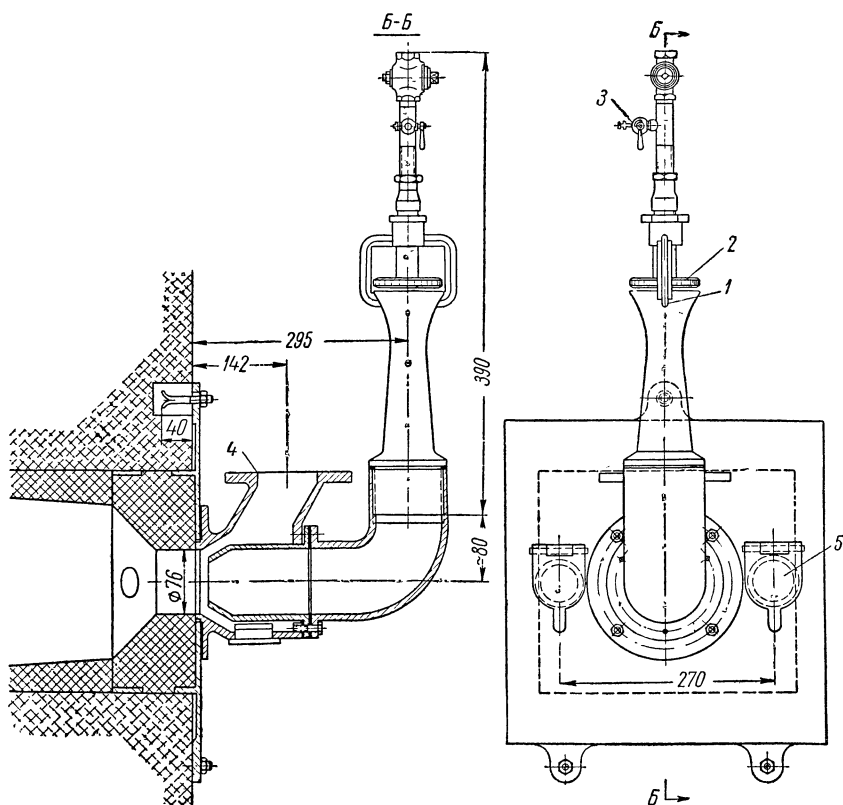


Рис. 14-9. Конструкция газовой горелки для горна объемом 7 м^3 .

1 — калиброванное отверстие для подачи газа; 2 — шайба регулировки подсоса воздуха; 3 — кран для установки манометра; 4 — фланец для крепления патрубка подвода воздуха от вентилятора; 5 — окна для подвода запальника.

емом рабочей камеры $0,04 \text{ м}^3$. Длина камеры 600 мм, рабочая ширина 230 и высота 300 мм. Отопление печи осуществляется с помощью четырех выносных топок (по две с каждой стороны). Выход из топок (рис. 14-11) устроен в поду рабочей камеры 1 и находится выше входа в топку 2 на 360 мм. Такая конструкция топок, помимо своего основного назначения — снижения перепада температуры по объему рабочей камеры, позволяет также уменьшить площадь, занимаемую печью.

Сжигание газа в топках происходит с помощью горелок «труба в трубе» с принудительной подачей подогретого воздуха.

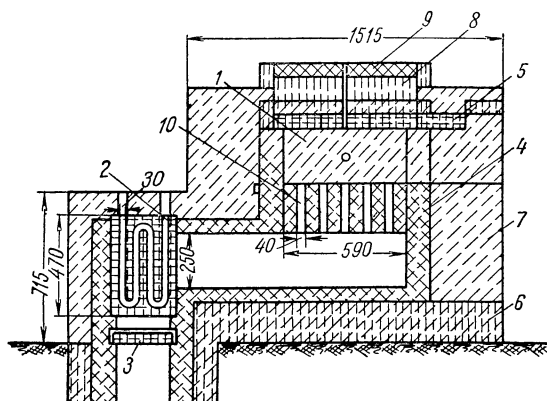


Рис. 14-10. Высокотемпературная лабораторная газовая печь (конструкции Ю. Я. Стародубцева).

1 — рабочая камера; 2 — корундовый рекуператор; 3 — шибер; 4 — хромомagneзитовый кирпич; 5 — корунд; 6 — шамотный кирпич класса А; 7 — шамотный легковес АЛ-1,3; 8 — ультралегковес БЛ-0,4; 9 — диатомитовый кирпич; 10 — подовые отверстия.

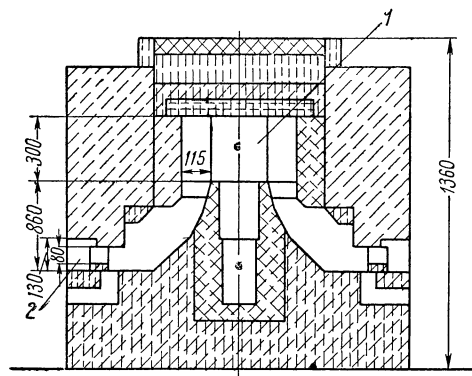


Рис. 14-11. Конструкция топочных устройств высокотемпературной лабораторной газовой печи.

1 — рабочая камера; 2 — топка.

воздух проходит в сборник и распределяется по горелкам.

Отбор продуктов горения происходит под действием естественной тяги через пять подовых отверстий 10 сечением 170×40 мм. Через промежуточный канал размером $1200 \times 140 \times 260$ мм

Конструкция горелки ясна из рис. 14-12. Продукты горения, выходя из топок, ударяются в свод камеры, отражаются от него и, омывая капсулы с обжигаемыми деталями, нисходящим потоком уходят в боров.

Подогрев воздуха (рис. 14-10) для горения происходит в корундовом рекуператоре 2, имеющем четыре канала диаметром 30 мм и длиной по 350 мм. Рекуператор установлен в борове и обогревается отходящими газами. Отсюда

продукты горения удаляются в главный боров сечением 350×265 мм.

Рабочая камера 1, верх топок, промежуточный и основной боров выполнены из хромо-магнезитового кирпича (полкирпича) на корундовом растворе. Камера перекрыта корундовыми плитами 5 толщиной 65 мм. Теплоизоляция стен выполнена из шамотного легковеса 7 марки АЛ-1,3 толщиной 345 мм; свод теплоизолирован ультралегковесом 8 марки БЛ-0,4 в полкирпича (115 мм), диатомитовым кирпичом 9 толщиной 65 мм и асбестом (6 мм).

Как показала эксплуатация указанной печи, в ней удалось достигнуть без предварительного подогрева воздуха в рабочей камере температуры 1750°C . Применение подогрева воздуха позволит поднять этот предел еще на $50\text{--}100^{\circ}\text{C}$, т. е. достигнуть температуры в печи $1800\text{--}1850^{\circ}\text{C}$.

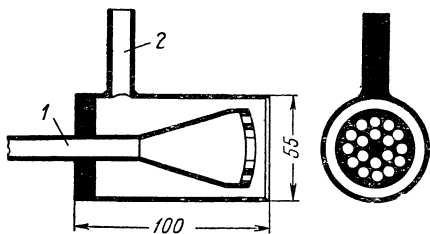


Рис. 14-12. Конструкция газовой горелки типа «труба в трубе».

1 — труба для подвода газа; 2 — труба для подачи воздуха.

14.3. ПЛАМЕННЫЕ ПЕЧИ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Рост промышленности радиокерамических деталей, переход от мелкосерийного и серийного производства к массовому, увеличение номенклатуры и требований к качеству изделий — предопределили вытеснение малопроизводительных горнов более совершенными печами непрерывного действия.

Специфичность радиокерамики, ее малоформатность, жесткие требования к тепловому режиму обработки как в строгом соблюдении температуры, так и в отношении газовой среды и времени обработки — создали известные затруднения для конструкторов печей, в результате чего до сих пор еще не создано достаточно удовлетворительных конструкций высокопроизводительных производственных агрегатов.

По размеру рабочего канала печи непрерывного действия условно разделяются на туннельные и щелевые.

Туннельными печами называются печи, у которых обжигаемые детали (или капсулы с сырьем) перемещаются по рабочему каналу на специальном подвижном составе (вагонетках) последовательно, проходя все этапы обжига (нагрев, обжиг, охлаждение). При длине печи менее $10\text{--}12$ м передвижение изделий по каналу может быть выполнено на плитах по неподвижным направляющим.

Щелевые печи отличаются от туннельных размерами рабочего канала, представляющего в сечении щель шириной,

в 1,5 раза и более превышающей высоту. В щелевых печах детали на обжиг транспортируются по каналу только на плитах по направляющим.

Туннельные и щелевые печи обладают рядом существенных достоинств, выгодно отличающих их от камерных печей. К ним можно отнести: во-первых, более высокое постоянство режима обжига, что способствует сокращению огневого брака и повышению качества изделий; во-вторых, благодаря устранению периодических нагревов и охлаждений печи значительно снижается удельный расход топлива и удлиняется срок службы футеровки; в-третьих, облегчаются условия работы обслуживающего персонала (загрузка и выгрузка изделий производится вне печи); в-четвертых, создаются условия для более полной механизации и автоматизации всего процесса обжига.

Важным преимуществом печей непрерывного действия является также снижение нормативных остатков незавершенного производства перед обжигом и после него, а также непрерывность процесса обжига, благодаря чему печь органически вписывается в общий технологический поток. Необходимо оговориться, что указанные выше преимущества туннельных и щелевых печей по сравнению с камерными наиболее полно проявляются в условиях серийного и массового производства. При мелкосерийном производстве, вследствие частых переналадок с режима на режим, они в известной мере теряют свои преимущества.

К недостаткам печей непрерывного действия следует отнести: более высокую стоимость постройки печи из-за сложности и большего количества различных механизмов, а также неизбежные потери топлива, времени и в ряде случаев на браке обжигаемых изделий при переходе с режима на режим. Наиболее существенным недостатком, присущим в большей степени туннельным печам с вагонеточным транспортом, но наблюдающимся и на щелевых печах, являются значительные и трудно устранимые перепады температуры по сечению рабочего канала. Это обстоятельство тормозило применение для обжига радиокерамики пламенных печей непрерывного действия. Только в последние годы удалось отработать конструкцию малогабаритной туннельной печи.

Малогабаритная пламенная туннельная печь для обжига радиокерамики. Эта печь показана на рис. 14-13 (вклейка). Она предназначена для окончательного обжига керамики при температурах до 1400° С. Обжиг изделий производится в капсулах, устанавливаемых в колонки на вагонетках. По каналу печи изделия транспортируются вагонетками, проталкиваемыми специальным толкателем, установленным перед печью.

Техническая характеристика печи следующая:

Длина печного канала	16,35 м
Ширина и высота рабочего канала	0,76×0,7 »
Длина вагонетки	0,76 »
Количество вагонеток в печи	18

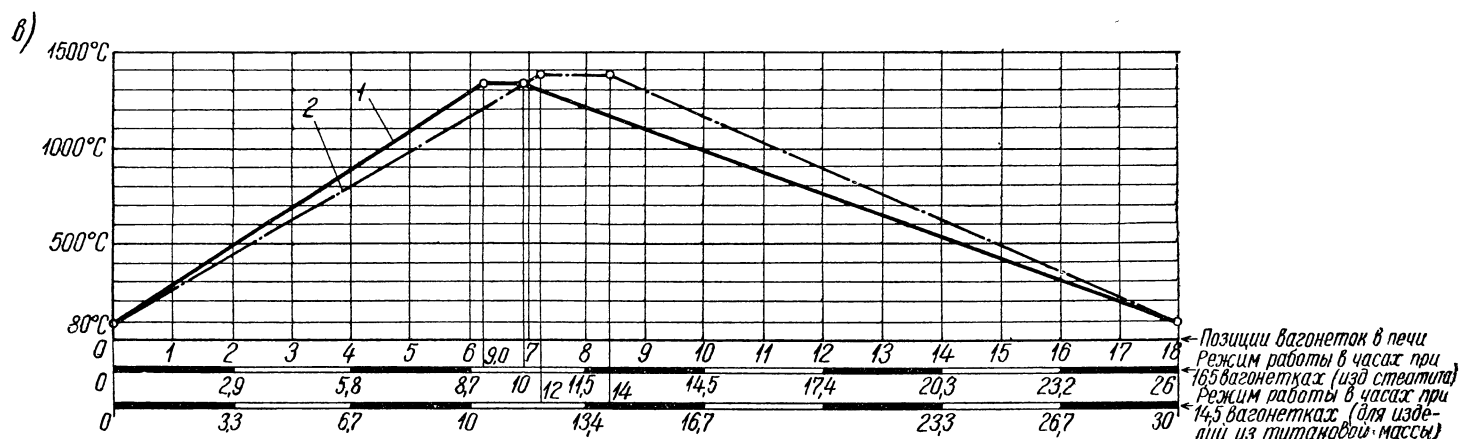
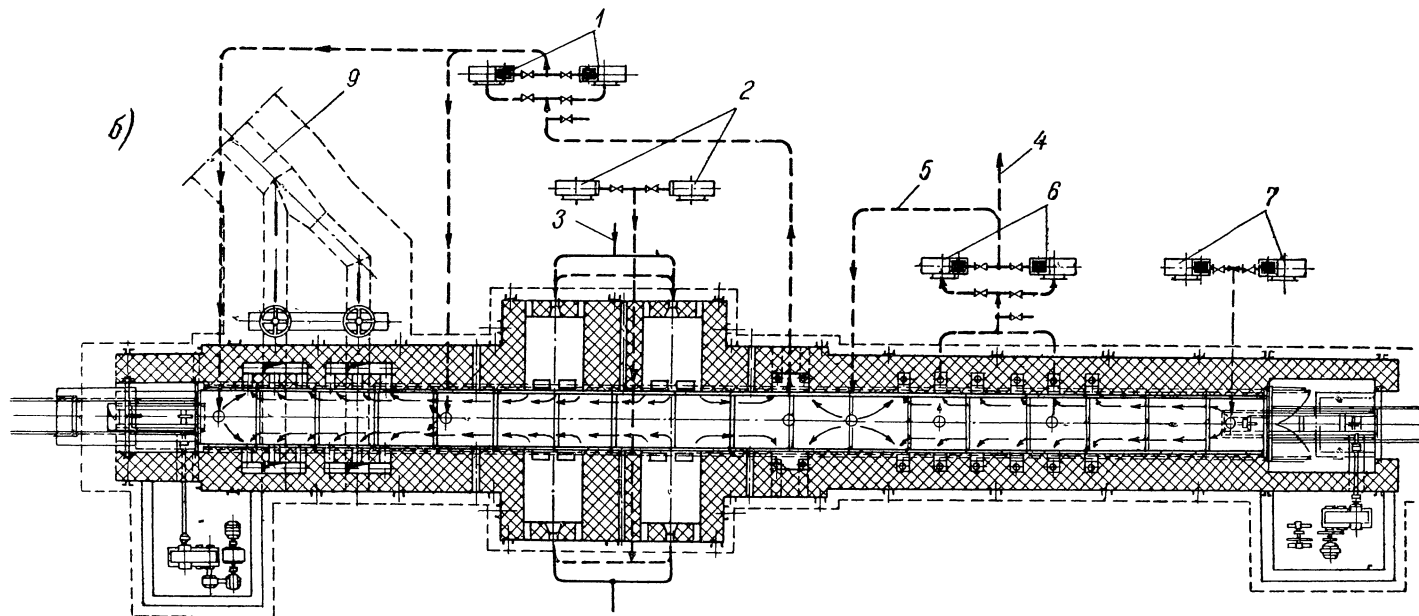
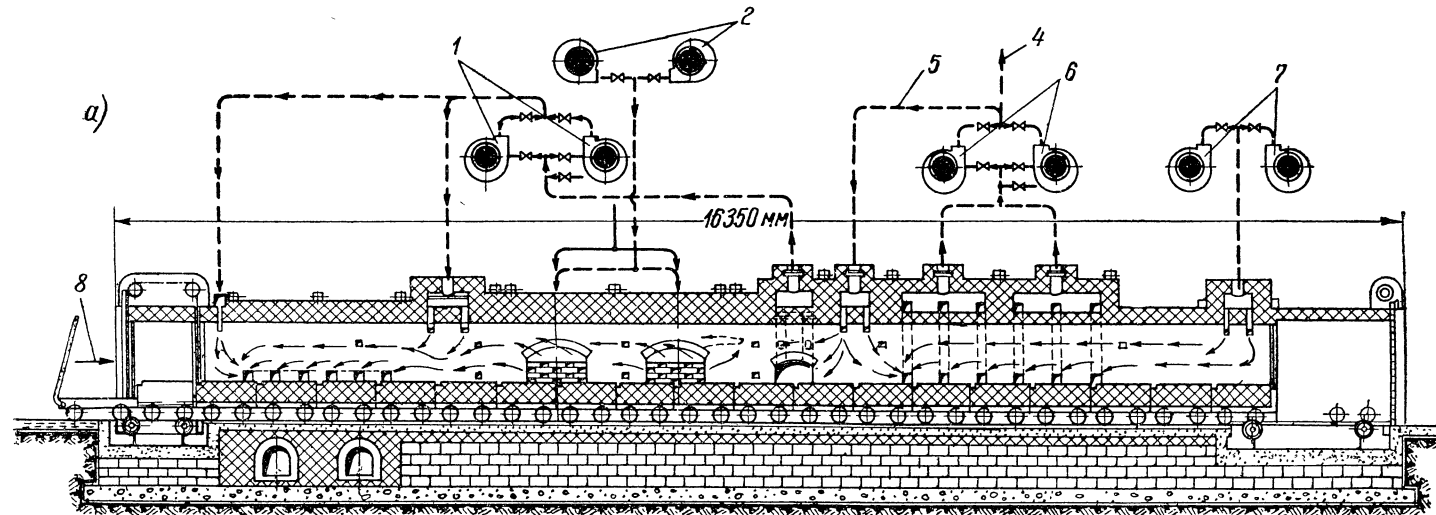


Рис. 14-13. Общий вид малогабаритной пламенной туннельной печи и распределение температуры по ее длине: а — продольный разрез; б — план; в — режим обжига изделий из стеатита (1) и титонда (2).

1 — вентиляционная установка для подачи воздуха на завесы; 2 — вентиляционная установка для подачи воздуха к форсункам; 3 — подача мазута к форсункам; 4 — подача воздуха к форсункам; 5 — рециркуляция воздуха; 6 — отсосно-циркуляционная установка; 7 — концевая вентиляция подачи холодного воздуха для охлаждения вагонеток; 8 — направление движения вагонеток; 9 — направление движения дымовых газов из печи в дымовую трубу.

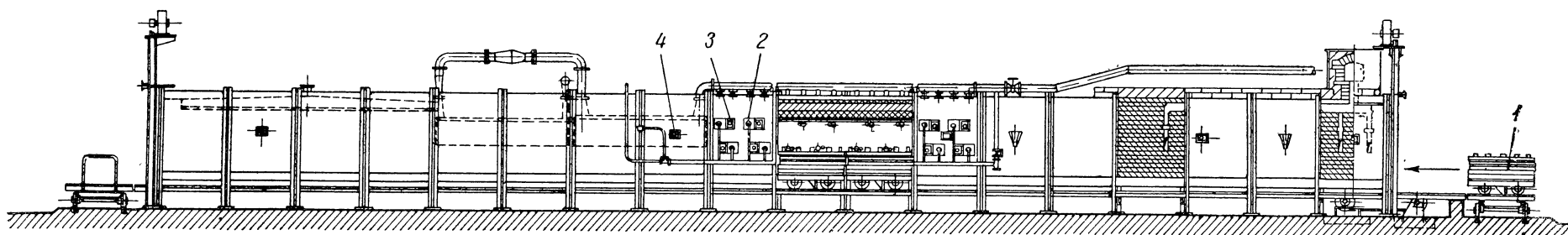


Рис. 14-14. Пламенная туннельная печь на газовом топливе.

1 — вагонетка; 2 — газовая горелка; 3 — окно для запальника; 4 — место для установки термомпары.

Количество топок	4
Тип форсунки	ФОВ-2
Максимальная ширина печи по кладке . . .	3,12 м
Максимальный габарит печи по высоте . . .	1,87 »
Длина печи с вспомогательными механизмами	19,4 »
Топливо	мазут

Пламенная туннельная печь представляет собой сложный агрегат, оснащенный различными механизмами и большим количеством вентиляторов. С помощью вентиляторов в печи создается принудительная циркуляция газов и воздуха, обеспечивающая процесс горения, отбор теплого и подачу холодного воздуха для охлаждения вагонеток в зоне охлаждения.

К наиболее существенным недостаткам указанной печи относятся большие перепады температуры по сечению канала, достигающие в отдельных случаях 60—80° С, и крутой подъем температурной кривой в зоне нагрева.

По производительности печь в зависимости от вида обжигаемых изделий заменяет до четырех горнов с рабочим объемом в 7 м³ каждый. Описанная печь, как показал опыт работы заводов, может быть с небольшими переделками приспособлена для работы на природном газе.

Общий вид газовой горелки, установленной на этой печи, был представлен на рис. 14-9.

Пламенная туннельная печь на газовом топливе длиной 18 м. Это печь вагонеточного типа (рис. 14-14, вклейка). Длина вагонетки 1,0 м. Количество вагонеток в печи — 18. Размеры на свету рабочего канала печи: ширина 200 мм, высота 410 мм (рис. 14-15). По длине канал разбит на три зоны: нагрева — длиной 8,09 м, обжига (пламени) — 4,06 м и охлаждения — 8,12 м.

Печь отопливается светильным газом calorийностью 3800 ккал/м³ при минимальном давлении 100 мм вод. ст. Расход газа составляет 35—40 м³/час. Воздух в горелки подается нагретым до 250° С. Горелка — короткопламенная низкого давления, с индивидуальной ручной регулировкой газа и воздуха. На печи установлено 24 горелки. Достижение высоких температур на газе проще, чем на таком жидком топливе, как мазут.

Высокотемпературная короткометражная печь непрерывного действия щелевого типа (рис. 14-16). Газовая печь спроектирована и построена для бескапсельного обжига в разных газовых средах (от окислительной до восстановительной) керамических деталей с температурой обжига до 1600° С.

Технические характеристики печи: рабочий канал длиной 5400 мм (без толкателя на входе и металлического кожуха на выходе), шириной 260 мм, высотой 135 мм (свод канала плоский). Транспортировка изделий по каналу печи осуществляется на плитках размером 200 × 240 × 30 мм, перемещение которых производится автоматически толкателем. Обжигаемые изделия движутся навстречу продуктам горения. По длине плитки распределяются

(с учетом кожуха на выходе) следующим образом: в зоне нагрева 16—14, в зоне обжига 4—7 и в зоне охлаждения 12—11 штук. Обогрев печи производится четырьмя инжекционными горелками среднего давления, расположенными по две на каждой стороне зоны обжига. Для уменьшения длины факела и устранения проскока пламени внутрь горелки (горелки работают на низком давлении

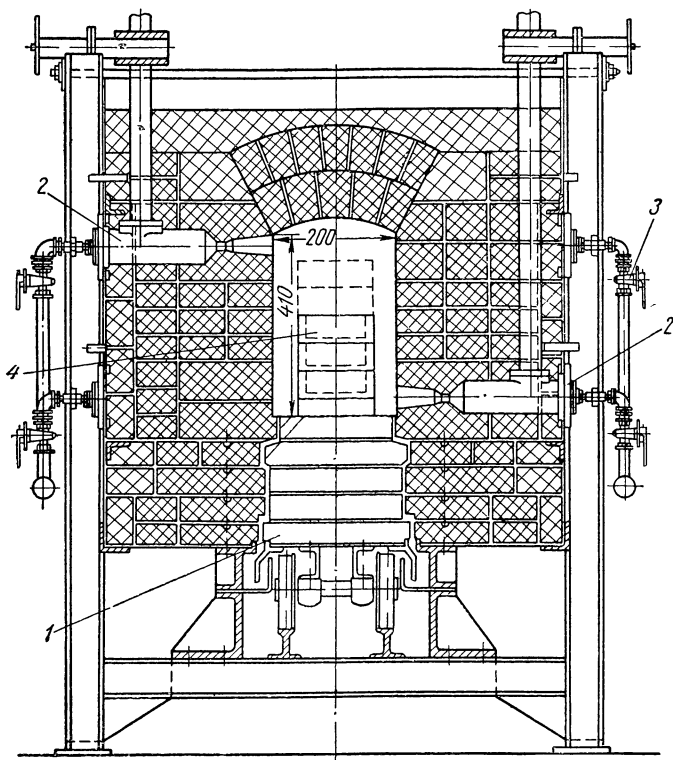


Рис. 14-15. Поперечный разрез пламенной туннельной печи на газовом топливе.

1 — вагонетка; 2 — газовая горелка; 3 — запорный кран; 4 — колонка капсул.

180 мм вод. ст.), а также для лучшего смешения газа с воздухом — выходной конец горелки снабжен металлической решетчатой насадкой с 30 отверстиями диаметром 5—6 мм.

Печь рассчитана на работу как на водяном газе теплотворной способностью 2500 ккал/м^3 , так и, при соответствующем изменении размеров газового сопла, — на природном газе. Подача газа производится без предварительного подогрева его с регуляторной станцией, позволяющей поддерживать давление в сети в заданных пределах.

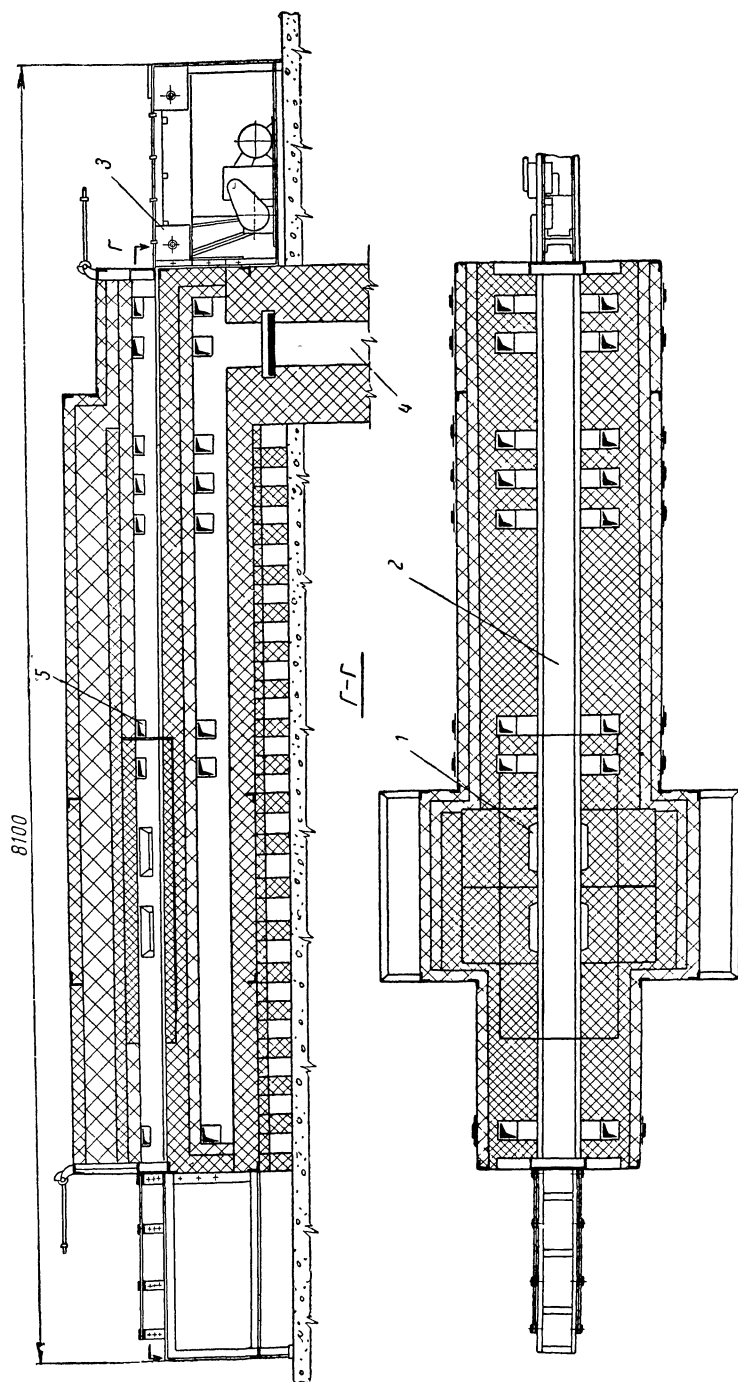


Рис. 14-16. Конструкция высокотемпературной короткометражной газовой печи щелевого типа.
 1 — топочные каналы; 2 — рабочий канал; 3 — олкатель; 4 — боров; 5 — шибера.

Для более плавного охлаждения изделий на выходе печи установлен металлический кожух с асбестовой обшивкой длиной 1000 мм.

Сжигание газа происходит в выносных топках. На рис. 14-17 дан разрез печи по топкам. Из рисунка видно, что вход в топку занижен по сравнению с выходом на 450 мм; это увеличивает длину топки (не увеличивая ширину печи) и позволяет полностью сжигать газ до выхода из нее. Продукты горения выходят из топки под углом к своду канала. Отражаясь от свода, они равномерно заполняют канал в зоне обжига, предотвращая перепады температуры по его сечению. Удаление продуктов горения из печи производится по-

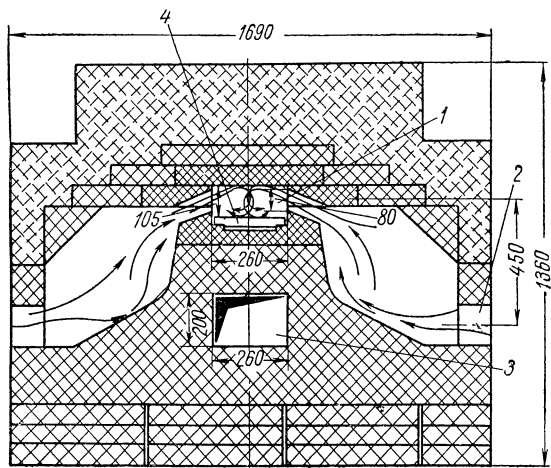


Рис. 14-17. Разрез высокотемпературной короткомерной газовой печи щелевого типа по топкам.

1 — рабочий канал; 2 — место установки газовой горелки; 3 — отборочный канал; 4 — плитка.

степенно с помощью восьми небольших вертикальных дымоходов сечением 115×115 мм с шиберами, расположенными вдоль канала. Дымоходы соединены с отборочным каналом сечением 200×260 мм, проходящим через всю печь под печным каналом. Из него продукты горения удаляются в главный боров.

Присос наружного воздуха в печной канал исключен отбором его на входе и выходе дымоходами. Эти отсасывающие дымоходы устраняют температурные колебания в зонах печи и позволяют работать с открытыми заслонками на входе и выходе. Движение газов в печи осуществляется под действием естественной тяги, создаваемой трубой.

Под канала печи с направляющими, а также стены во всех зонах выполнены из шамотного кирпича класса А. Свод канала в зоне обжига и своды топок перекрыты корундовыми плитами (85% корунда и 15% латненской глины), а остальные зоны — шамотными (85% кирпичного шамота и 15% латненской глины). Для

уменьшения тепловых потерь стены и свод печи теплоизолированы шамотным легковесом марки АЛ-1,3 и диатомитовым кирпичом. Вся кладка осуществлена на обыкновенном огнеупорном растворе с тонким швом (не более 2 мм).

Печь снабжена автоматическим регулятором для поддержания заданной температуры. Контроль температуры производится двумя термопарами, причем одна из них является рабочей (по ней идет регулирование температуры), вторая — контрольной. В случае работы при высоких температурах (более 1450° С) платино-платинородиевые термопары заменяются платинородий-платинородиевыми на рабочую температуру 1700° С.

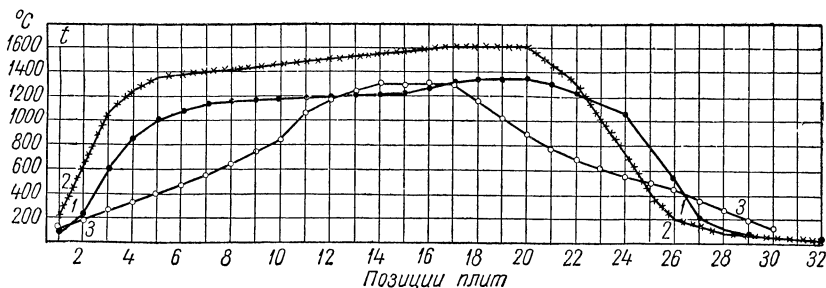


Рис. 14-18. Распределение температуры по длине высокотемпературной короткометражной газовой печи щелевого типа.

1 и 2 — газовая печь при разных режимах; 3 — электрическая симметричная печь щелевого типа на силовых нагревателях.

Эксплуатация печи при различных режимах обжига дала положительные результаты. Кривые 1 и 2 (рис. 14-18) показывают распределение температуры по каналу печи при разных обжигах (измерение производилось в период работы печи). Для сравнения там же нанесена температурная кривая 3 электрической симметричной печи (на силовых нагревателях) щелевого типа. Как видно из приведенных данных, газовая печь имеет более резкий подъем температуры в пределах первых четырех плиток и более резкое охлаждение, особенно при высокотемпературном обжиге (кривая 2). В печи можно обжигать небольшие парафинированные керамические детали без утильного обжига. Контрольные замеры температуры в зоне обжига показали практическое отсутствие перепадов по сечению канала. Газовую среду в печи можно изменять в широких пределах — от окислительной до восстановительной. Анализ проводился при различных температурах обжига на приборе типа ГХП-3; результаты его представлены в табл. 14-1.

Максимальная температура, достигнутая в печи при работе на водяном газе низкого давления, равнялась 1600° С. Конструкция кладки стен и свода обеспечивает по всем зонам удовлетворительную теплоизоляцию. Так, например, при максимальной температуре 1600° С поверхность стенки в зоне обжига имела + 105° С, в зоне

подогрева $+70^{\circ}\text{C}$ и в зоне охлаждения $+80^{\circ}\text{C}$. При температуре 1350°C температура поверхности стен снижается на $25\text{—}30^{\circ}\text{C}$.

Таблица 14-1

Анализ газовой среды в высокотемпературной короткометражной печи щелевого типа

Температура в зоне обжига, $^{\circ}\text{C}$	% CO_2	% O_2	% CO	Разрежение в канале печи, мм вод. ст.
1600	9,0	10,5	—	—1,8
1580	10,5	9,5	—	—1,7
1550	6,8	13,8	—	—1,6
1500	6,6	13,4	—	—1,8
1450	16,8	4,8	—	—1,3
1390	17,0	2,0	0,4	—1,2
1350	17,6	1,4	0,6	—0,6
1350	16,2	1,2	3,2	—0,9
1300	7,2	13,0	—	—2,7

Таким образом, газовая печь дает возможность практически получать температуру 1600°C без перепадов по сечению канала.

Печь непрерывного действия щелевого типа с рабочим каналом, заключенным в муфель (рис. 14-19 и 14-20). Благодаря муфелю

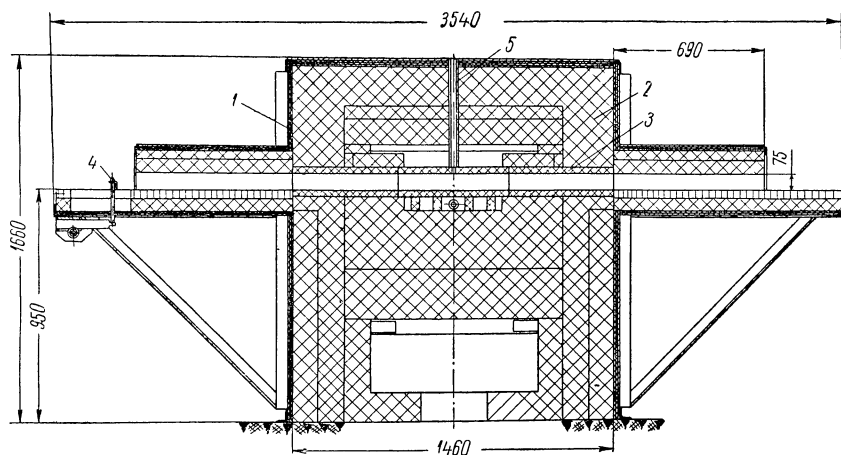


Рис. 14-19. Продольный разрез муфельной газовой печи щелевого типа (конструкции Ю. Д. Стародубцева и В. С. Резникова).

1 — каркас; 2 — теплоизоляция; 3 — корундовый муфель; 4 — механизм подачи; 5 — место установки термопары.

обжигаемые детали защищены от воздействия пламени, и в канале обеспечивается воздушная среда.

Муфель изготовлен из корунда и выдерживает длительно без деформации максимальную температуру 1650°C , достигаемую в канале печи при отоплении водяным газом.

Воздух для горения подается без подогрева вентилятором высокого давления. Тяга — естественная, около 5—8 мм вод. ст. Топки и пламенная камера футерованы хромо-магнезитовым кирпичом.

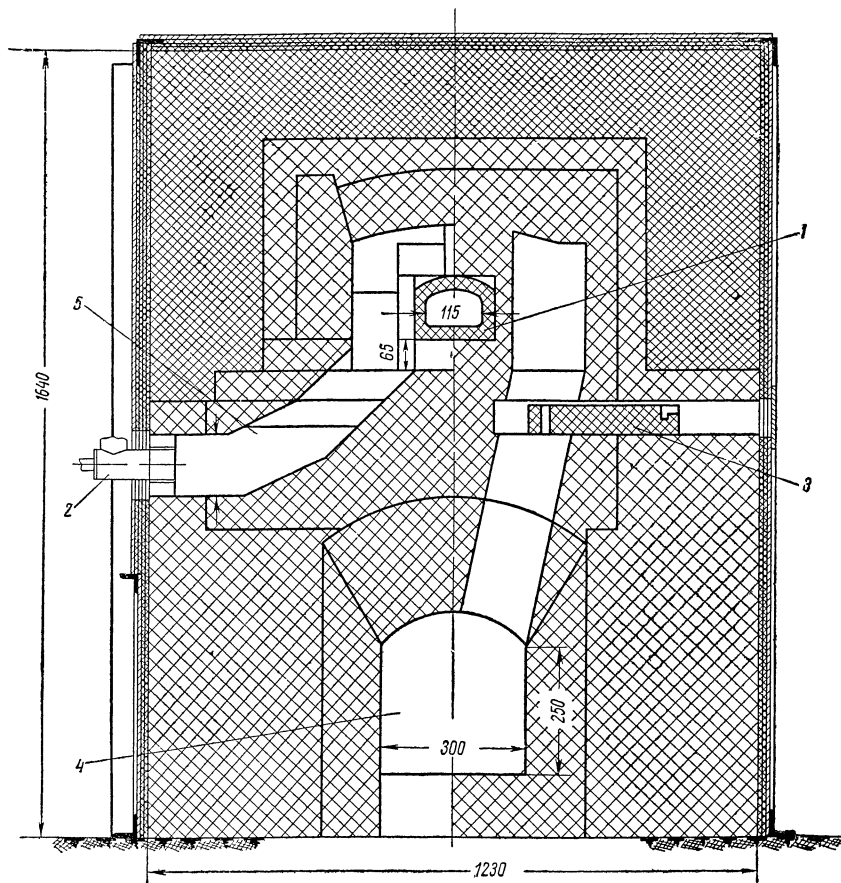


Рис. 14-20. Поперечный разрез муфельной газовой печи щелевого типа.

1 — корундовый муфель; 2 — газовая горелка; 3 — шибер; 4 — боров; 5 — топка.

Измерение температуры производится платинородий-платиновой термпарой марки 30/6.

Детали для обжига устанавливаются на плитки, проталкиваемые через печь толкателем.

14-4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЕЧИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Для тепловой обработки радиокерамики (утильный и окончательные обжиги и т. п.) применяются электрические печи сопротивления. Использование печей других типов (высокочастотных,

индукционных и т. п.) весьма ограничено и носит в большинстве своем чисто лабораторный характер.

К электрическим печам для тепловой обработки радиокерамики предъявляются специальные требования. Основные из них следующие: обеспечение минимальных перепадов температуры по объему рабочей камеры и наличие окислительной среды в ней. Исходя из этих требований, ограничивающим фактором для получения высоких температур в электрических печах для обжига радиокерамики является качество материала нагревательных элементов. Футеровочный материал и огнеупорная изоляция для кладки печи пока (при достигнутых в настоящее время рабочих температурах нагревателей) не лимитируют верхнего предела температуры. При прогрессе в области создания новых материалов для нагревательных элементов на более высокие температуры вопрос о выборе соответствующей огнеупорной изоляции может стать вновь актуальным.

В табл. 14-2 представлены данные о некоторых металлических и неметаллических материалах, применяемых для изготовления нагревательных элементов в печах сопротивления. Для более полного представления о материалах нагревателей и условиях их работы в таблицу введена графа рекомендуемой атмосферы, в которой они должны находиться при работе.

Из указанных в табл. 14-2 материалов достаточно широко освоено промышленное изготовление нагревателей для работы в воздушной среде (за исключением сплавов платины с родием) только для температур до 1500°C . В последние годы начат выпуск нагревателей из дисилицида молибдена с рабочей температурой на стержне до 1700°C . Массовое изготовление нагревателей для воздушной среды на более высокие температуры пока еще не налажено.

Следует оговориться, что приведенные в табл. 14-2 данные относятся непосредственно к температуре на самом нагревателе. Эта температура всегда выше температуры в рабочей камере печи. Чем лучше теплоизоляция печи, чем меньше тепловые потери и чем ближе расположены нагреватели к деталям, тем меньше (но она всегда имеется) разница между температурой нагревателя и собственно температурой в печи. Таким образом, на одних и тех же нагревателях в зависимости от конструкции печи можно получить различный тепловой эффект. Это обстоятельство следует учитывать при конструировании печей, а также при их эксплуатации, не допуская, как это часто еще наблюдается при проведении ремонтов, изменения качества теплоизоляции и кладки печи.

Существует большое количество самых различных по конструкции, мощности, размерам и предельным температурам камерных печей. Наиболее широко в производстве радиокерамики и в лабораторной практике применяются печи с загрузкой изделий сбоку, как представлено на рис. 14-4.

Лабораторные электрические печи с силитовыми стержнями, например типа КО-11, позволяют получить максимальную температуру в камере, не превышающую 1380°C . При этом температура

Таблица 14-2

Сведения о материалах для нагревательных элементов электрических печей

Наименование материала нагревателя	Состав (примерный), %	Вид нагревателя	Предельная рабочая температура нагревателя для приемлемого срока службы, °С	Рекомендуемая рабочая атмосфера
Нихром	Ni > 57 Cr — $14 \div 18$ Mn — не более 3 Fe — остальное	Проволока, лента, пруток, полоса	1100	Воздух
Платина	Pt — 100	Проволока, лента	1400	»
Сплав платины с родием	Pt — 90 } Rh — 10 }	Проволока	1500	»
	Pt — 87 } Rh — 13 }	»	1600	»
	Pt — 60 } Rh — 40 }	»	1800	»
Молибден	Mo — 100	Проволока, лента, полоса, пруток	До 2200 (дальнейшее повышение температуры снижает срок службы)	Вакуум $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., водород
Тантал	Ta — 100	Проволока, пруток, полоса	2000 (дальнейшее повышение температуры снижает срок службы)	Вакуум
Вольфрам	W — 100	Проволока, пруток, полоса	До 2500 (дальнейшее повышение температуры снижает срок службы)	Вакуум $10^{-4} \div 10^{-5}$ мм рт. ст., чистый водород
Силит	SiC + связки	Стержни, трубы	1500	Воздух
Дисилицид молибдена	MoSi ₂	Стержни	1700	»
Окислы или смесь окислов	ThO ₂ — 95 } Y ₂ O ₃ — 5 или La ₂ O ₃ — 5 }	»	1900	»
	ThO ₂ — 85 } CeO ₂ — 15 }	»	2000	»
Двуокись циркония (стабилизированная)	ZrO ₂ — 100	»	2400	»

на поверхности стержня достигает примерно 1550°C . Повышение рабочей температуры печи при применении этих стержней может быть достигнуто, очевидно, путем уменьшения перепада температуры между поверхностью нагревателя и камерой. Для этого необходимо: заменить позиционное регулирование при неизменной мощности (регулировка включено-выключено) непрерывным регулированием посредством плавного изменения мощности; снизить

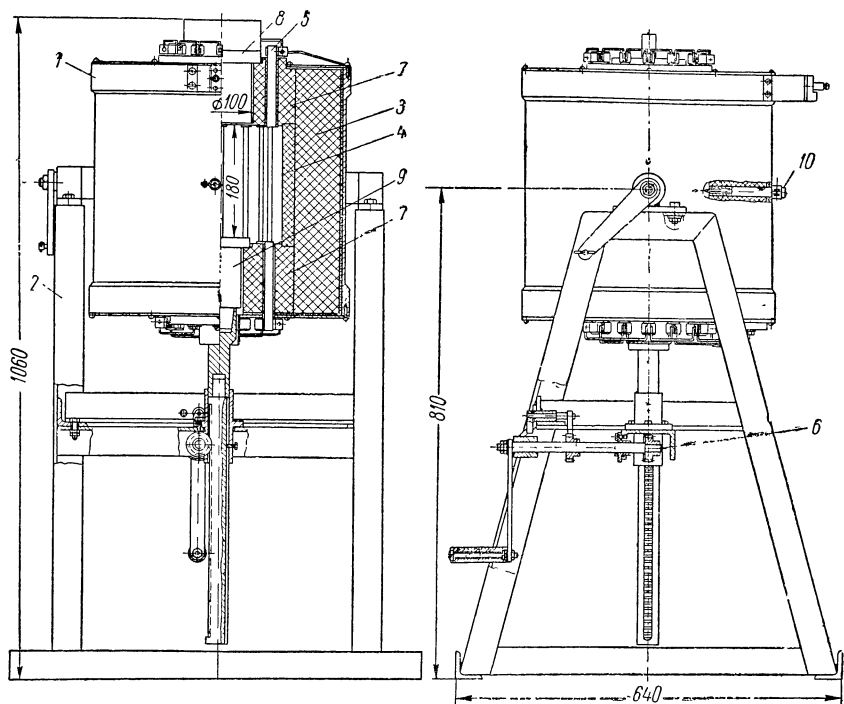


Рис. 14-21. Круглая лабораторная силитовая печь на рабочую температуру до 1500°C .

1 — стальной корпус; 2 — стойка; 3 — легковес марки БЛ-04; 4 — корундовый цилиндр; 5 — силитовые стержни; 6 — механизм подъема; 7 — корундовые фланцы; 8 — корундовые пробки; 9 — подставка; 10 — термопара.

удельную нагрузку на стержни; улучшить качество теплоизоляции; рационально расположить стержни в печи, максимально приблизив их к рабочей камере, выбрав соответствующим образом геометрическую форму камеры.

Регулирование путем плавного изменения мощности без отключения и включения печи может быть достигнуто с помощью программного регулятора электрических печей типа ПРЭП. Подробное описание конструкции и принципа действия установки типа ПРЭП приведено в § 15-6.

Круглая лабораторная силитовая печь на рабочую температуру до 1500°C (рис. 14-21). Камеру печи наиболее целесообразно вы-

полнять цилиндрической формы. Футеровка в ней двойная: силитовые стержни 5 окружены корундовым цилиндром 4, а пространство между ними и стальным корпусом 1 заполнено легковесом 3 марки БЛ-0,4. Сверху и снизу камера печи закрыта корундовыми фланцами 7 с отверстиями, через которые проходят силитовые стержни, и центральным отверстием для загрузки. Во время работы центральное отверстие в верхнем фланце закрывается пробкой 8, а в отверстие нижнего фланца входит корундовая подставка 9, укрепленная на стойке. Измерение температуры в камере печи производится платиновой-платинородиевой термопарой 10.

На рис. 14-22 представлена принципиальная схема соединений нагревательных элементов (стержней) печи. В случае загрузки снизу выводы стержней внизу печи соединяются вместе и заземляются; наверху печи находится клеммник для подключения кабеля, идущего от печного трансформатора. При загрузке сверху клеммник устанавливается снизу, а верхние выводы стержней заземляются.

Технические характеристики печи следующие:

Наибольшая допустимая скорость подъема температуры	500° С в час
Потребляемая мощность	около 4,5 кВт
Количество силитовых стержней	12
Размеры силитового стержня	∅ 8×180×150 мм
Размеры рабочей камеры	∅ 100×180 мм
Регулятор	типа ПРЭП-9
Площадь, занимаемая печью	0,8 м ²

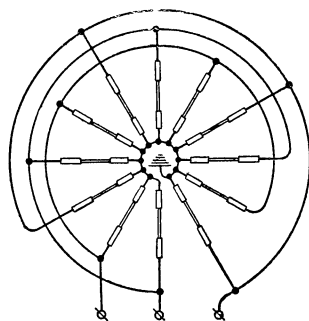


Рис. 14-22. Схема соединения нагревателей круглой лабораторной печи.

Печь питается от специального трехфазного автотрансформатора.

Высокотемпературные электрические печи. В настоящее время нашли применение печи на рабочие температуры до 1600° С (в камере печи), у которых в качестве нагревательных элементов применены стержни из дисилицида молибдена (рис. 14-23). Серьезным преимуществом указанных стержней служит то, что они не стареют (под напряжением), в отличие от силитовых нагревателей, меняющих свое сопротивление в зависимости от времени работы. Достоинством стержней из дисилицида молибдена является также некоторое увеличение сопротивления с температурой, благодаря чему достигается более устойчивая работа печи. К существенным недостаткам этих нагревателей относится низкая механическая прочность (хрупкость), затрудняющая монтаж и эксплуатацию.

Общий вид печи с нагревателями из дисилицида молибдена представлен на рис. 14-24.

Для достижения температур свыше 1800°C применяются печи с графитно-угольными нагревательными элементами, получающими питание от высокочастотного генератора. Нагревательный элемент 1

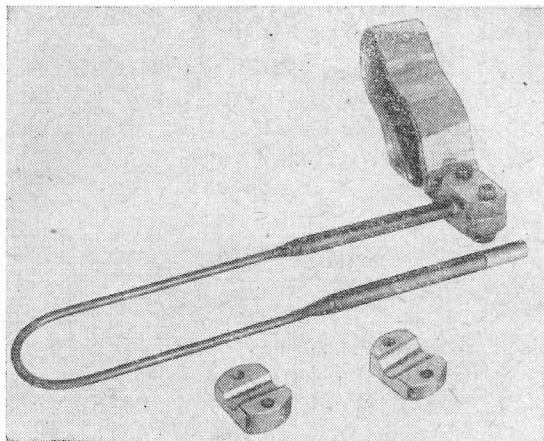


Рис. 14-23. Нагреватель из дисилицида молибдена U-образной формы с токопроводящим выводом.

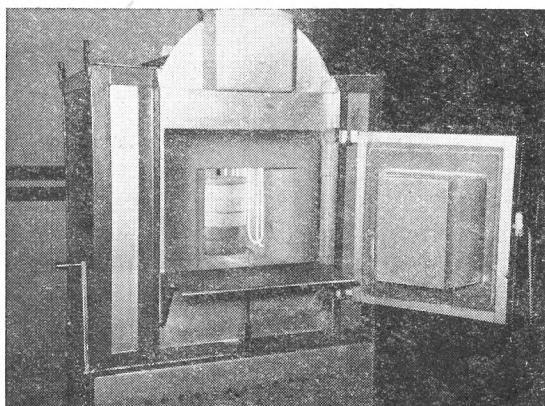


Рис. 14-24. Общий вид печи с нагревателями из дисилицида молибдена.

этой печи (рис. 14-25) выполнен в виде полого цилиндра. Материалом для его изготовления могут служить графитированные трубы соответствующего диаметра. При высоких температурах углерод довольно быстро сгорает, и во внутренней полости нагревателя создается сильно восстановительная атмосфера. Горение

происходит настолько энергично, что через крышку печи выходит факел горящих газов, длина которого достигает около 0,2 м.

С целью уменьшения сгорания угольного нагревателя и получения более слабой восстановительной атмосферы внутрь его вставляется трубка 2, закрытая крышкой 3 с отверстием. На дно трубки насыпается и утрамбовывается порошкообразная окись магния (MgO). На эту засыпку устанавливается подставка 4 для образца. Детали (2, 3 и 4) изготавливаются из высокотемпературной керамики. Печь собирается в индукторе 5, выполненном из медной трубки диаметром 10×1 . Перед сборкой в него вставляется асбестовый цилиндр 6 толщиной 4—5 мм. Между асбестом и угольным нагревателем находится засыпка 7 из MgO , которая хорошо утрамбовывается. В отверстие крышки 3 вставляется корундовый наконечник 8, в котором помещена термопара 9. Ее термоэлектроды изолированы корундовыми бусами 10.

Измерение температуры может производиться вольфрамо-молибденовой термопарой в комплекте с переносным потенциометром типа ПП. Однако применение термопары связано с неудобствами, так как ею можно производить только кратковременные измерения продолжительностью 20—30 сек (не более трех-четырех раз), вследствие разрушения термоэлектродов в окислительной атмосфере.

Более удобно пользоваться оптическим пирометром (например, типа ОППИР-09). Показания его и термопары весьма близко совпадают, а изменения температуры на $10^\circ C$ хорошо заметны.

Высокотемпературная печь питается от лампового генератора типа ГЛ-15М, но могут быть также использованы генераторы и других типов. Рабочая частота генератора — около 600 кГц. Угольный нагреватель выдерживает только два-три обжига, что, однако, не имеет существенного значения ввиду легкости его замены и дешевизны материала, из которого он изготавливается.

Конструкция печи для лабораторных работ при температуре до $1850^\circ C$ с воздушной атмосферой в рабочей камере ясна из рис. 14-26. В качестве нагревательного элемента применен сплав платины с 40% родия. Обмотка помещена непосредственно внутри печи, благодаря чему в ней удается создать температуру, близкую

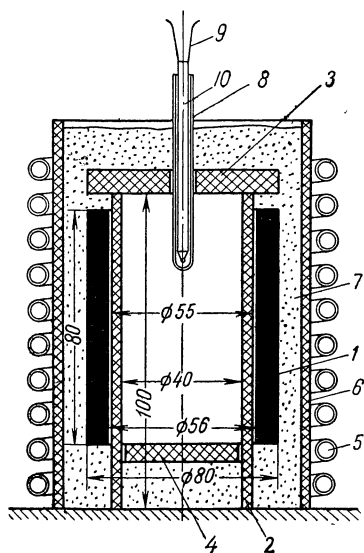


Рис. 14-25. Лабораторная печь с высокочастотным нагревом на рабочую температуру до $1800^\circ C$.

1 — нагревательный элемент; 2 — керамическая трубка; 3 — крышка; 4 — подставка; 5 — индуктор; 6 — асбестовый цилиндр; 7 — засыпка порошка MO ; 8 — корундовый наконечник; 9 — термопара; 10 — корундовые бусы.

к температуре плавления сплава нагревателя (1920°C). Печь потребляет мощность около 1,5 кв. Распределение температуры в рабочем канале достаточно равномерное ($\pm 5^{\circ}\text{C}$ при 1500°C на протяжении 60% длины печи). Измерение температуры производится термопарой платинородий-платинородий 40/20 (один электрод — платина с 40% родия, другой — с 20% родия).

При изготовлении указанной печи особое внимание должно быть обращено на выбор огнеупорного материала для трубки,

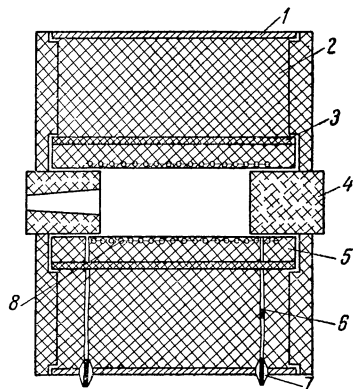


Рис. 14-26. Лабораторная печь на рабочую температуру до 1850°C с воздушной средой в рабочей камере.

1 — металлический корпус; 2 — теплоизоляция; 3 — корундовая трубка; 4 — пробки из огнеупорного кирпича; 5 — пенокорунд; 6 — выводы; 7 — изоляторы; 8 — нагреватель из платинородиевой проволоки 60/40.

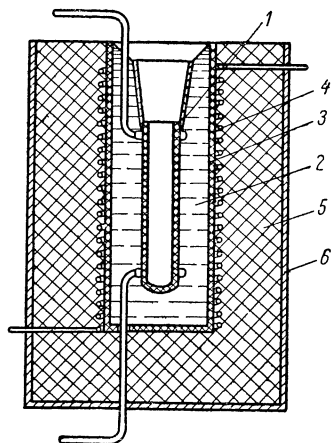


Рис. 14-27. Схема лабораторной печи с воздушной средой на рабочие температуры до $2000\text{—}2200^{\circ}\text{C}$.

1 — тигель из двуокиси циркония (стабилизированной); 2 — засыпка порошка МО; 3 — корундовый корпус; 4 — проволоочный нагреватель; 5 — шамотный кирпич; 6 — металлический корпус.

несущей нагреватель, а также на обеспечение достаточно хорошей теплоизоляции.

Схема лабораторной печи с воздушной средой на температуру до $2000\text{—}2200^{\circ}\text{C}$ представлена на рис. 14-27. Нагревательным элементом в данной печи служит тигель 1, изготовленный из стабилизированной двуокиси циркония с небольшой добавкой иттрия. Поскольку при низких температурах двуокись циркония обладает хорошими изоляционными свойствами, то для работы печи требуется предварительный разогрев примерно до 1000°C . Для этой цели предусмотрена вторая обмотка 4 из нихрома или других сплавов. Дальнейший нагрев печи осуществляется уже за счет разогрева самого тигля. Мощность печи — около 1 квт. Несмотря на простоту схемы печи, вы-

полнение ее сопряжено с большими трудностями, в первую очередь из-за сложности изготовления тигля из двуокиси циркония.

Описанными печами далеко не исчерпывается все многообразие конструкций и типов электрических камерных печей. Известны и применяются печи с корундовыми, глобаровыми и иными видами нагревателей. Однако общим недостатком всех этих печей остается, так же как и у пламенных камерных печей, периодичность работы и, как следствие, низкая производительность. Кроме того, обычно применяемые камерные печи не обеспечивают достаточной для некоторых видов керамических материалов и деталей равномерности температуры по объему рабочей камеры. В этих случаях приходится применять специальные печи с таким расположением нагревателей, которое бы равномерно компенсировало утечки тепла по всему объему.

14-5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЕЧИ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Электрические печи непрерывного действия нашли широкое применение в производстве радиокерамики. Известно много типов таких печей — как туннельных с перемещением изделий по каналу печи на вагонетках, так и щелевых: одно-, двух- и трехканальных.

Наиболее широко применяются двух- и трехканальные электрические печи щелевого типа. Это объясняется тем, что в них достигается меньший перепад температур по сечению канала, чем в туннельных вагонеточных печах. В туннельных печах большой перепад температур по сечению возникает вследствие подсоса холодного воздуха между вагонетками и снизу канала. Различные уплотнения, песочные затворы и т. п. все же не исключают полностью попадания холодного воздуха в канал. Поэтому туннельные вагонеточные печи используются в тех случаях, когда не требуется строгого соблюдения определенной температуры (например, для предварительных обжигов либо для материалов с широким интервалом спекания). При необходимости обжига в этих печах керамических изделий с узким интервалом спекания применяется комбинированная садка различных материалов или деталей с учетом распределения температур по высоте канала.

Общий вид с е м и т р о в о й о д н о к а н а л ь н о й т у н н е л ь н о й п е ч и в а г о н е т о ч н о г о т и п а представлен на рис. 14-28. Общая длина печи с механическим толкателем с одной стороны и приемными путями с другой составляет 8,5 м, при длине печного канала 7 м. Ширина печного канала равна 200 мм, полезная высота канала — около 250 мм. Таким образом, полезное сечение на свету составляет 0,05 м², а объем рабочего канала 0,35 м³. В печи размещается 20 тележек, при длине тележки около 340 мм. Наружные габариты: ширина 1,5 м, длина 8,5 м и высота 1,95 м.

Печь предназначена для предварительного обжига и глазуковки керамических деталей, она рассчитана на максимальную темпера-

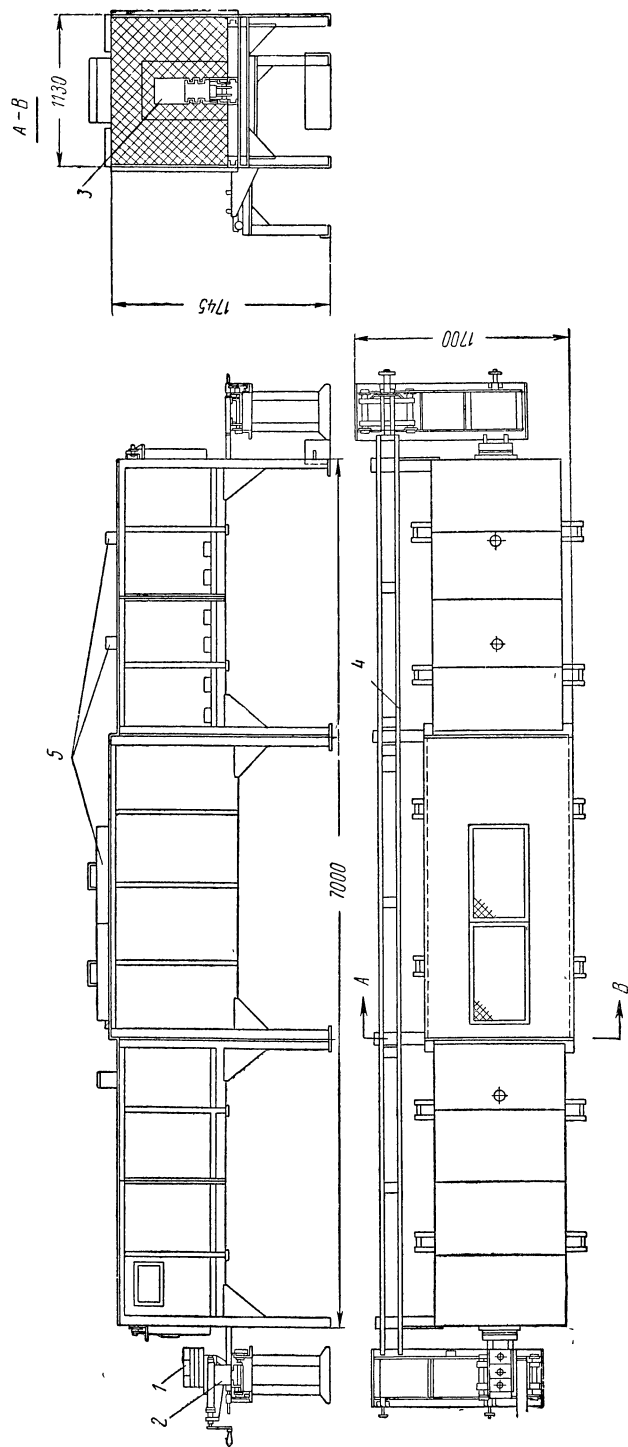


Рис. 14-28. Общий вид симметричной одноканальной туннельной электрической печи вагонеточного типа.

1 — вагонетка; 2 — толкатель; 3 — рабочий канал; 4 — вспомогательный путь для пергона вагонеток; 5 — места для подключения вытяжной вентиляции.

туру до 1360°C . Расход электроэнергии при максимальной температуре составляет около 40 квт.

Рабочий канал печи (рис. 14-29) условно может быть разделен на три зоны: зону подогрева длиной около 2,5 м, зону обжига 1,4 м и зону охлаждения 3,1 м. Распределение температуры по длине печи в случае обжига низкоплавкой глазури представлено на рис. 14-29. Как видно из приведенной кривой, в печи обеспечивается достаточно плавный подъем и снижение температуры.

Загрузка и выгрузка тележек происходит на колесах, уложенных

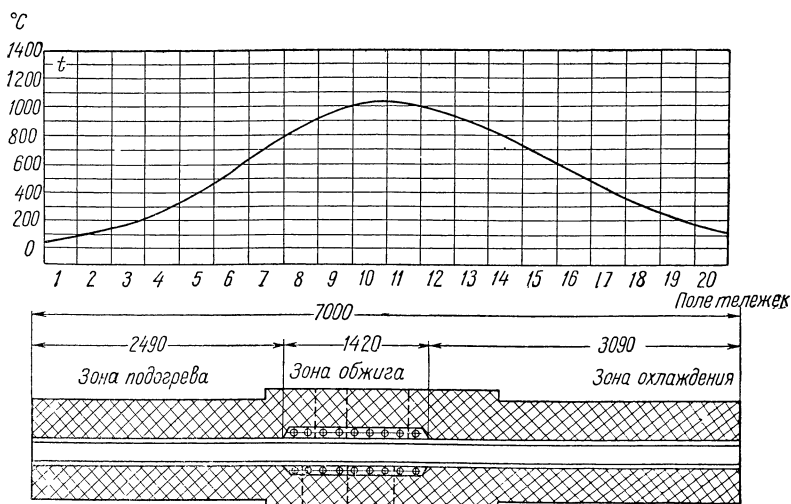


Рис. 14-29. Распределение температуры по длине семиметровой туннельной печи.

по левой стороне печи. Подача тележек с колес к входу и от печного выхода производится специальными передвижными платформами.

Все контрольно-измерительные приборы, выключатели, трансформаторы и другие приборы смонтированы на пульте управления.

Для равномерного прогрева по высоте канала и некоторой компенсации потерь тепла в связи с подсосом воздуха снизу тележек — на печи установлены силовые стержни с рабочей длиной, большей полезной высоты канала обжига. Они размещены в нишах и доходят до нижнего края насадки тележек. Все стержни установлены вертикально по обеим сторонам канала и распределены на три группы. Каждая группа присоединена к отдельному трансформатору. Мощность и температура любой зоны или нагревательной группы регулируется с пульта управления при помощи трехступенчатых выключателей и контролируется по амперметрам и регуляторам температуры.

Для отвода испарений и других газообразных выделений, образующихся при вжигании серебра или обжиге глазури и керамики,

в конце зоны нагрева в своде печи имеется специальный вытяжной канал 5 (рис. 14-28) с регулируемой крышкой. Вытяжные отверстия имеются также и в зоне охлаждения.

Печь футерована фасонным шамотным кирпичом класса А. Теплоизоляция выполнена шамотным легковесом класса АЛ-1,3. Вся печь заключена в металлический каркас, обшитый со всех сторон листовым железом.

14-6. ВЫБОР ПЕЧИ ДЛЯ ОБЖИГА

Правильный выбор типа печи для тепловой обработки того или иного вида изделия либо материала является весьма сложной и ответственной задачей. При выборе печи технологу приходится, с одной стороны, учитывать те требования, которые предъявляет к условиям тепловой обработки обжигаемое изделие (скорость подъема температуры, величина предельной температуры и время выдержки при ней, скорость охлаждения, точность поддержания температурного режима, состав газовой среды и др.), а с другой—производительность, исходя из типа производства (индивидуальное, мелко- или крупносерийное, массовое), экономичность работы, условия труда по обслуживанию печи и многое другое.

Сложность выбора усугубляется еще и тем, что, во-первых, существует большое количество различных типов печей, в ряде случаев очень мало отличающихся друг от друга по своим эксплуатационным характеристикам, причем некоторые из этих характеристик в значительной мере неопределенны и трудно регулируемы: во-вторых, зачастую из-за недостаточности данных не представляется возможным составить обоснованные технические требования к печи.

По этим причинам, а также вследствие недооценки данного вопроса, ему, к сожалению, не уделяется того внимания, которого он заслуживает, в результате чего в производстве зачастую возникает повышенный брак и снижается качество изделий. Так как тепловая обработка в большинстве своем является операцией, завершающей значительный технологический цикл, связанный с большими затратами труда, материалов, электроэнергии и т. п., то брак на этой операции весьма ощутим для производства.

По сути дела в настоящее время сложилась тенденция предъявлять к печам при освоении в производстве новых изделий или новых материалов все более жесткие требования без учета возможностей той или иной конструкции печи и без соответствующего ее подбора. Так, например, пламенные печи периодического действия (горны), работающие на жидком топливе, на определенном этапе развития радиокерамического производства являлись основным оборудованием, обеспечивающим достаточно удовлетворительные условия для тепловой обработки. Однако по мере создания новых радиокерамических материалов и изделий на основе различных металлических окислов и щелочноземельных металлов, а также по

мере отказа от приемов обычной керамической технологии и перехода к более сложным приемам оформления деталей — эти печи становятся все менее пригодными для тепловой обработки. Использование их для обжига новых изделий приводит к резкому увеличению огневых потерь, ухудшению свойств обжигаемых деталей, плохой повторяемости обжигов и, как следствие, к неустойчивости технологического процесса производства в целом.

Дать одну, общую рекомендацию для выбора печей ввиду сложности и многообразия требований к обжигу не представляется возможным. Очевидно, при разработке и внедрении новых изделий должны быть сформулированы достаточные точные требования к печному агрегату. На основании этих требований, исходя из паспортных данных существующих печных агрегатов, устанавливается, какая печь наиболее пригодна для решения поставленной задачи. В случае отсутствия подобных печей их следует проектировать заново.

ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ

АППАРАТУРА ДЛЯ КОНТРОЛЯ И АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ОБЖИГА

15-1. ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Измерение температуры в процессе тепловой обработки радио-керамики производится термопарами и пирометрами.

Схема измерения температуры термоэлектрическим прибором представлена на рис. 15-1.

Все термопары в зависимости от материала электродов могут быть разделены на две большие группы: термопары из благородных и неблагородных металлов и сплавов (табл. 15-1).

Материал электродов термопары определяет величину термоэлектродвижущей силы (термо-э. д. с.). Однако величина термо-э. д. с. зависит не только от температуры горячего спая (рабочий конец), но и от температуры холодного спая (свободный конец), находящегося вне объекта, температура которого измеряется. Влияние холодного спая на показания термопары может быть учтено, если температуру его поддерживать постоянной.

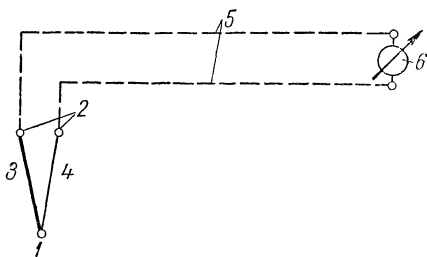


Рис. 15-1. Схема измерения температуры термоэлектрическим прибором.

1 — рабочий конец (горячий спай) термопары; 2 — свободный конец (холодный спай) термопары; 3 и 4 — проводники из разных металлов или сплавов; 5 — компенсационный провод; 6 — прибор для измерения температуры.

Таблица 15-1

Измерительные термопары

Материал термоэлектродов	Обозначение градуировки	Условные обозначения типа термопар		Пределы измерения, °С	
		с погружением в измеряемую среду	для измерения температуры поверхности тела	при длительном применении	при кратковременном применении
Платинородий-платина	ПП	ТПП	ТППП	От -20 до +1300	+ 1600
Хромель-алюмель	ХА	ТХА	ТХАП	От -50 до +1000	+ 1300
Хромель-копель	ХК	ТХК	ТХКП	От -50 до +600	+ 800

При невозможности помещения холодного спая термопары у объекта в среду с постоянной температурой он может быть перемещен на значительное расстояние от объекта до зоны с постоянной температурой с помощью компенсационных проводов.

Технические характеристики компенсационного провода марки КПГО, представляющего собой гибкий двухжильный провод с резиновой изоляцией в общей оплетке, предназначенного для переносных установок при окружающей температуре не выше 65° С, приведены в табл. 15-2. Провод имеет три разновидности, поэтому к основной маркировке КПГО прибавляются обозначения П, М или ХК.

Таблица 15-2

Характеристики компенсационного провода марки КПГО

Материал термопары	Материал и расцветка компенсационного провода				Обозначение провода	Сопротивление проводов длиной 1 м (при сечении в мм ²), Ом			Термо-эд. с между жилами, мВ
	положительный электрод	расцветка	отрицательный электрод	расцветка		1,0	1,5	2,5	
Платинородий-платина	Медь	Красная	Сплав 99,4% Си и 0,6 Ni	Зеленая	П	0,05	0,03	0,02	0,64±0,03
Хромель-алюмель	»	Красная	Константан	Коричневая	М	0,52	0,35	0,21	4,10±0,15
Хромель-копель	Хромель	Фиолетовая	Копель	Желтая	ХК	1,15	0,77	0,46	6,90±0,3

При отсутствии компенсационных проводов внесение в показания прибора поправки на отклонение температуры холодного спая от

градуировочной (градуировка пирометрических милливольтметров производится при температуре холодного спая 0° С) возможно осуществить следующими, наиболее распространенными способами:

1) расчетным способом с составлением тарировочной кривой;
2) способом компенсирования напряжением от постоянного источника тока;

3) способом применения приборов с автоматической компенсацией.

Расчет поправки при измерении температуры производится по формуле

$$t = t_{\text{пр}} + k (t_1 - t_0),$$

где t — истинная температура;

$t_{\text{пр}}$ — температура, показываемая прибором;

t_0 — температура холодного спая, при которой градуировался прибор;

t_1 — температура холодного спая при измерениях;

k — коэффициент, характеризующий тип термопары и соответствующий интервал температур, при которых производится измерение.

Значения поправочного коэффициента k даны в табл. 15-3.

Таблица 15-3

Значения поправочного коэффициента k

Материал термопары	Температурный интервал, °С															
	0—100	101—200	201—300	301—400	401—500	501—600	601—700	701—800	801—900	901—1000	1001—1100	1101—1200	1201—1300	1301—1400	1401—1500	1501—1600
Платинородий-платина	1,0	0,82	0,72	0,69	0,66	0,63	0,60	0,60	0,59	0,56	0,55	0,53	0,53	0,52	0,52	0,53
Хромель-алюмель	1,0	1,0	1,0	0,98	0,98	1,0	0,96	1,0	1,0	1,07	1,11	—	—	—	—	—
Хромель-копель	1,0	0,9	0,83	0,81	0,83	0,79	0,78	0,8	0,8	—	—	—	—	—	—	—

Автоматическая компенсация колебания температуры холодного спая термопары дополнительным напряжением производится с помощью компенсационных коробок типа КП-54. В диагонали моста коробки при отклонении температуры холодного спая от 20° С возникает разность потенциалов, равная по величине э. д. с. термопары, но обратная по направлению, в результате чего показания термопары будут зависеть только от температуры горячего спая. Коробки КТ-54 выпускаются для различных градуировок термопар; отличие их друг от друга заключается только в добавочном сопротивлении R . В качестве источника питания коробки могут быть применены аккумуляторные батареи либо выпрямители на напряжение 4 в.

Наиболее современная автоматическая компенсация температуры холодного спая осуществлена в автоматических потенциометрах. Обязательным условием обеспечения высококачественной компенсации в этом случае является подключение свободных концов термопары к клеммам прибора посредством компенсационного провода соответствующей градуировки.

Термопары из благородных металлов и сплавов

Термопара ПП состоит из двух электродов, один из них платиnorodий — сплав 90% платины марки «Экстра» и 10% родия — является положительным электродом, другой электрод — платина марки «Экстра» — отрицательным.

На рис. 15-2 приведена градуировочная кривая термопары платиnorodий-платина (кривая 1) при температуре свободных концов 0°C по ГОСТ 3044-46. Наивысшая термо-э. д. с. по градуировке ПП при 1600°C составляет 16,766 мВ.

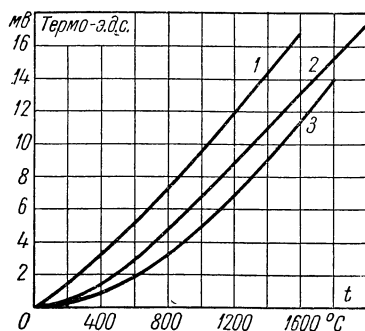


Рис. 15-2. Градуировочные кривые высокотемпературных термопар.

1 — платиnorodий-платина; 2 — вольфрам-молибденовая; 3 — платиnorodий (6% родия)-платиnorodий (30% родия).

Серийно термопары градуировки ПП выпускаются трех типов: ТПП-II в фарфоровом сплошном чехле длиной 475, 725, 975, 1225, 1475 и 1975 мм при рабочей длине 300 мм для первых двух размеров и 500 мм для остальных; ТПП-IV и ТПП-V — лабораторные термопары в фарфоровом чехле, без металлической головки; первая длиной 1000 мм при рабочей длине 400 мм, вторая 500 мм при рабочей длине 200 мм.

Основная градуировочная погрешность термопар ПП в интервале $800\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ находится в пределах $\pm 0,25\%$ от измеряемой

температуры. Однако с течением времени при высоких температурах градуировочные характеристики термопары начинают нарушаться. Изменение величины термо-э. д. с. вызывается тем, что платиновые электроды поглощают пары металлов и других элементов. На термопары ПП оказывает весьма разрушительное воздействие восстановительная среда (окись углерода, водород), причем особенно сильно она сказывается при наличии вблизи от электродов термопар окислов металлов и кремнезема. Благоприятные условия для работы платиnorodиевых-платиновых термопар создает окислительная газовая среда.

Для снижения влияния среды на градуировочные характеристики термопар они помещаются в специальные защитные керамические чехлы: кварцевые, фарфоровые, карборундовые (силитовые)

или корундизовые трубки с одним закрытым концом. Область применения кварцевых трубок ограничена $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$, а фарфоровых 1350°C , так как при этих температурах они теряют газонепроницаемость и перестают защищать электроды термопар от воздействия водорода и метана.

Кварцевые чехлы в восстановительной среде при температурах более 1100°C , а карборундовые выше 1400°C выделяют пары кремния, отрицательно воздействующие на материал электродов.

Во время длительной работы при высокой температуре из платинородиевого электрода постепенно улетучивается родий, причем часть его проникает в платиновый электрод, нарушая градуировку и снижая термо-э. д. с. термопары. Ввиду этого, для более высокой устойчивости показаний при высоких температурах, применяются термопары из благородных металлов, у которых оба электрода состоят из сплава платины с родием. Примером такого типа термопар является платинородиевая-платинородиевая термопара 30/6; один электрод ее состоит из сплава 70% платины марки «Экстра» и 30% родия, а другой — из сплава 94% платины «Экстра» и 6% родия. Термопара ПП-30/6 благодаря наличию родия в обоих электродах может длительно работать при 1700°C . Максимальная термо-э. д. с. при 1800°C у такой термопары составляет 13,9273 мв.

Интересной особенностью указанной термопары является очень малая величина термо-э. д. с. (0,0502 мв в интервале $0\text{--}100^\circ\text{C}$), что позволяет в большинстве случаев обходиться без специальных компенсационных проводов.

Термопары из неблагородных металлов и сплавов

Из неблагородных металлов и сплавов (хромель, копель, алюминий, константан, вольфрам, молибден и др.) изготавливаются термопары для измерения как низких, так и высоких температур.

Для длительного измерения температуры до 600°C применяются хромель-копелевые термопары, до 1000°C — хромель-алюмелевые. Кратковременные измерения в течение до 20—40 сек при общей продолжительности всех измерений всего в несколько десятков минут могут проводиться хромель-копелевыми термопарами до 800°C , а хромель-алюмелевыми — до 1300°C .

Положительным электродом у обеих термопар служит хромель — сплав состава: 89,0% Ni, 9,8% Cr, 1,0% Fe и 0,2% Mn; отрицательным — алюминий состава: 94,0% Ni, 2,0% Al, 2,5% Mn, 1,0% Si и 0,5% Fe, либо копель состава: 44,0% Ni и 56% Cu.

Термопары изготавливаются из проволоки диаметром от 1,0 до 3,2 мм. Оба типа термопар устойчиво работают в окислительной среде и плохо — в восстановительной.

Максимальная величина термо-э. д. с. для хромель-алюмелевых термопар при 1000°C составляет 41,32 мв, для хромель-копелевых при 600°C — 49,02 мв. Градуировочные кривые этих термопар представлены на рис. 15-3.

Хромель-алюмелевые термопары выпускаются разных типов длиной от 300 до 2000 мм, с металлическими или фарфоровыми защитными чехлами. Они предназначены для работы как в атмосферных условиях, так и при повышенном давлении. Все типы термопар характеризуются большой инерционностью, за исключением термопар типов ТХ-VII и ТХА-V-XV.

К высокотемпературным термопарам из благородных металлов и сплавов относятся вольфрамо-молибденовые, вольфрамо-рениевые, вольфрамо-иридиевые и др. Эти термопары предназначены для кратковременных (10—15 сек) измерений температуры (от 1400 до 2000° С) жидкой стали или иных расплавов.

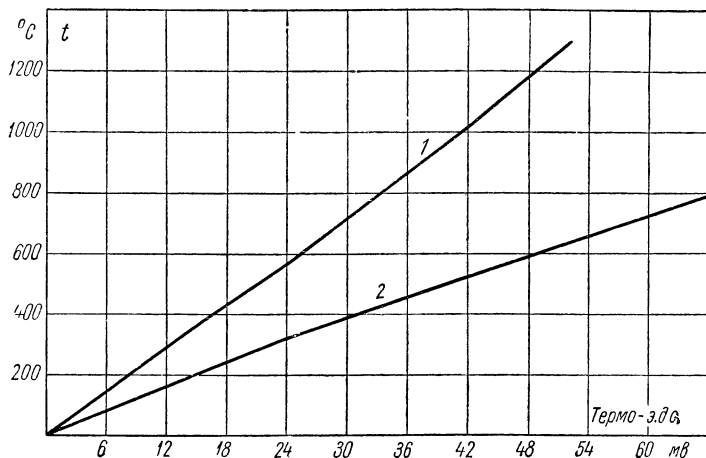


Рис. 15-3. Градуировочные кривые термопар из благородных металлов и сплавов.

1 — хромель-алюмель; 2 — хромель-копель

Большой интерес представляет нашедшая применение в последнее время вольфрамо-молибденовая термопара. Положительным электродом у нее является вольфрам, отрицательным — сплав молибдена с алюминием. В отличие от обычных вольфрамо-молибденовых термопар, она развивает значительно большую термо-э. д. с. и не имеет отрицательной части градуировочной кривой при низких температурах. Градуировочная характеристика простирается до 2000° С (рис. 15-2). Электроды термопары изготовляются из проволоки диаметром 0,5 мм. Соединение обоих электродов осуществляется скруткой либо сваркой.

Следует иметь в виду, что из-за колебаний химического состава материала электродов от плавки к плавке на каждую партию этих термопар необходимо составлять самостоятельную градуировочную кривую.

Недостатком высокотемпературных термопар из благородных металлов и сплавов, ограничивающим их применение в производстве

керамики, является то, что они совершенно непригодны для работы в окислительных средах.

Применение тарированных термопар, исправных пирометрических приборов с высоким классом точности, соответствующих компенсационных приводов при соблюдении всех требований по монтажу термоэлектрической цепи — не может все же в ряде случаев эксплуатации уберечь от ошибок при измерении температур. Причиной этих ошибок является пренебрежение условиями теплообмена в рабочей камере печи. При нахождении термопары в зоне интенсивного лучистого теплообмена температура теплоприемника даже по истечении весьма длительного времени отличается от температуры окружающей среды. Показания термопары не соответствуют истинной температуре в рабочей зоне печи. Влияние лучистого теплообмена особенно сильно сказывается в электрических силтовых печах, в которых термопара помещается в непосредственной близости к нагревательным элементам.

В указанном случае хорошие результаты дает применение специальных защитных экранов (рис. 15-4). Недостатком этого способа защиты термопар от воздействия лучистого теплообмена является повышение инерционности термопары, отрицательно сказывающейся на работе системы автоматического регулирования температуры.

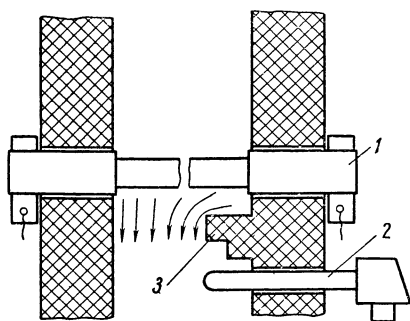


Рис. 15-4. Схема установки кирпичного экрана для защиты термопары от непосредственного воздействия излучения нагревателя.

1 — силтовый стержень; 2 — термопара; 3 — защитный экран.

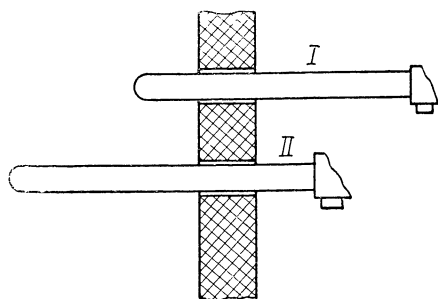


Рис. 15-5. Схема установки термопар I и II на разную глубину погружения в печь.

Помимо лучистого теплообмена, на погрешность измерения температуры оказывает влияние также теплопроводность. Температура рабочего конца термопары будет всегда несколько ниже, чем температура окружающей ее среды, вследствие потери тепла в результате теплопередачи по защитному чехлу от его горячего конца к холодному. Принципиально термопара II обеспечивает меньшую ошибку измерения температуры, чем термопара I (рис. 15-5). Однако в печах для обжига керамики из-за больших толщин стенок глубина погру-

жения термопары практически может колебаться в незначительных пределах, не оказывая существенного влияния на погрешности измерения.

Погрешность измерения температуры вследствие теплопроводности может быть определена в общем виде по формуле

$$\Delta t = \frac{t - t_n}{\operatorname{ch} \left(l \sqrt{\frac{\sigma \pi d_n}{\lambda S}} \right)},$$

где t — температура измеряемой среды, °C;

t_n — температура чехла у выхода в наружную среду, °C;

l — глубина погружения в измеряемую среду, м;

σ — коэффициент теплоотдачи от среды к чехлу, $\text{ккал/м}^2\text{час} \cdot \text{град}$;

d_n — наружный диаметр чехла, м;

S — площадь поперечного сечения стенок чехла, м^2 ;

λ — коэффициент теплопроводности материала чехла, $\text{ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$.

Из приведенной формулы следует, что уменьшение тепловых потерь может быть достигнуто путем увеличения глубины погружения чехла в измеряемую среду, применением чехла из материала с малой теплопроводностью и максимальным снижением отношения площади поперечного сечения чехла к его наружному диаметру.

В особенно неблагоприятных случаях погрешности измерения температуры под влиянием лучистого теплообмена и теплопроводности могут достигать десятков и сотен градусов. Это обстоятельство следует учитывать при проектировании новых печей и определении мест измерения температуры.

Пирометры

С повышением температуры нагрева свыше 1700—2000°C непосредственный контакт чувствительного элемента с нагретой средой становится затруднительным. Для измерения таких и более высоких температур применяются пирометры излучения, действие которых основано на использовании излучательной способности нагретых тел. Эти приборы позволяют измерять температуру твердых и расплавленных материалов в интервале 400—4500°C.

Промышленное применение нашли два типа пирометров:

1) пирометры частичного излучения, использующие только часть видимого спектра излучения;

2) пирометры полного излучения, измеряющие температуру по тепловому эффекту излучения нагретого тела.

К первому типу относятся фотоэлектрические и оптические пирометры с исчезающей нитью, ко второму — радиационные пирометры.

Общим весьма существенным недостатком всех пирометров является то, что погрешность измерения ими температуры зависит в первую очередь от того, насколько измеряемое тело по своим свойствам

приближается к абсолютно черному. Так как измеряемые тела всегда отличаются по своим свойствам от черного тела, причем точно степень отличия определить практически невозможно, то показания пирометров, как правило, ниже истинной температуры тела. Погрешность показаний пирометра тем больше, чем больше свойства измеряемого тела отличаются от свойств абсолютно черного тела. Для снижения величины погрешности следует вносить в показания пирометра поправки на нечерноту измеряемого тела. Однако при использовании для этой цели специальных таблиц необходимо помнить, что они составлены для материала с гладкой блестящей неокисленной поверхностью. Даже при самых тонких пленках окислов на поверхности излучательная способность материалов резко изменяется что, в свою очередь, приводит к возникновению значительных погрешностей измерения.

Пирометры частичного излучения

Фотоэлектрический пирометр. Принцип действия этого пирометра основан на свойстве фотоэлемента изменять ток, возникающий в нем под влиянием падающего на него лучистого потока, пропорционально величине этого потока.

Оптическая схема фотоэлектрического пирометра типа ФЭП-3 представлена на рис. 15-6. Прибор предназначен для измерения яркостной температуры в пределах $600\text{--}2000^\circ\text{C}$ ($1200\text{--}2000^\circ\text{C}$).

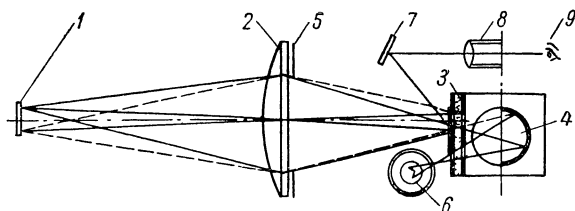


Рис. 15-6. Оптическая схема фотоэлектрического пирометра типа ФЭП-3.

1 — накалившее тело; 2 — линза объектива; 3 — светофильтр;
4 — фотоэлемент; 5 — диафрагма; 6 — лампа накаливания;
7 — зеркало; 8 — окуляр, 9 — глаз наблюдателя.

При измерении температуры на расстоянии 1 м от исследуемого тела диаметр визируемой поверхности должен быть около 2,5 см. Визирующая поверхность с увеличением расстояния от тела увеличивается в отношении 1 : 40. Достоинством фотоэлектрического пирометра является то, что он может быть использован в качестве датчика в системе автоматического регулирования температуры.

Фотоэлектрический пирометр состоит из следующих частей: визирной головки с кольцевым кронштейном, силового блока, стабилизатора напряжения, самопишущего электронного потенциометра и разделительного трансформатора.

Оптические пирометры. Оптические пирометры с исчезающей нитью предназначены для измерения температуры по их спектральной монохроматической яркости. Определение температуры оптическим пирометром производится путем сравнения яркости свечения исследуемого тела с нитью лампы накаливания прибора. Накаленная нить лампы проектируется на оптическое изображение раскаленного тела. Накал нити может меняться вручную с помощью реостата. Отсчет температуры по шкале прибора снимается в тот момент, когда нить, совпадая по яркости с исследуемым телом, исчезнет из поля зрения наблюдателя.

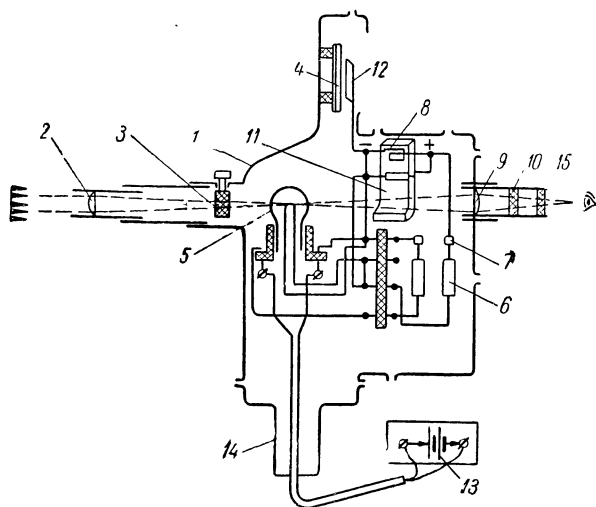


Рис. 15-7. Принципиальная схема пирометра типа ОППИР-09.

1 — корпус; 2 — линза объектива; 3 — ослабляющий светофильтр; 4 — циферблат; 5 — фотометрическая лампа; 6 — реостат; 7 — концевые контакты реостата; 8 — рамка; 9 — линза окуляра; 10 — монохроматический светофильтр; 11 — магнит; 12 — стрелка; 13 — батарея аккумуляторов; 14 — рукоятка; 15 — глаз наблюдателя.

Оптические пирометры выпускаются нескольких модификаций: типа ОППИР-09, ОППИР-55 и т. п. Эти приборы отличаются друг от друга только диапазоном измеряемых температур.

Схема пирометра типа ОППИР-09 представлена на рис. 15-7.

Погрешность измерения оптическим пирометром вследствие отличия свойств реальных тел от абсолютно черного тела, как указывалось выше, достаточно велика. Помимо этой погрешности, в показаниях оптического пирометра может возникнуть дополнительная погрешность за счет поглощения лучей промежуточной средой. Внесение поправок в подобном случае затруднительно, так как неизвестна величина лучепоглощения данной длины волны окружающей средой. Поэтому применение оптического пирометра для определения температуры тела, находящегося в задымленной

или запыленной среде, может привести к значительным ошибкам. Подобные условия имеют место, например, в работе пламенной печи при восстановительном пламени.

Оптические пирометры предназначены для периодических измерений и представляют собой переносные приборы с ручной наводкой.

Пирометры полного излучения

Радиационные пирометры. Эти пирометры, в отличие от оптических и фотоэлектрических, основаны на использовании полного лучистого потока (в поле визирования телескопа), испускаемого нагретым телом. Измерение температуры радиационным пирометром производится непрерывно без ручной наводки. Благодаря этому при применении в качестве вторичных приборов самописцев представляется возможным получить полную картину изменения температуры нагретого тела во времени. Кроме того, эти приборы могут быть использованы и в качестве датчиков в схемах автоматического регулирования температуры.

Указанные существенные преимущества радиационных пирометров по сравнению с другими пирометрами обеспечили им наиболее широкое распространение в керамическом производстве и лабораторной практике.

На рис. 15-8 показана схема радиационного пирометра типа РПС. Как видно из схемы, поток энергии от нагретого тела через оптическую систему поступает в термобатарею (десять последовательно соединенных термопар хромель-копель), создавая в ней термоэлектродвижущую силу. Основной частью прибора является телескоп, в котором собственно и происходит преобразование энергии, излучаемой нагретым телом, и возникновение электродвижущей силы. Измерение этой термо-э. д. с. производится вторичными приборами, в качестве которых могут быть использованы электронные потенциометры типов ЭПП или ЭПД и милливольтметры типов МПШР-53 и МСЦР-054.

В зависимости от условий эксплуатации применяется несколько вариантов монтажа радиационного пирометра:

а) печь работает под небольшим разрежением (5 мм вод. ст.), хорошо изолирована, помещение чистое, без пыли и значительных

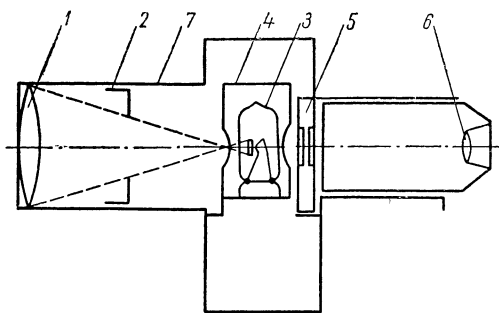


Рис. 15-8. Схема радиационного пирометра типа РПС.

1 — объектив; 2 — диафрагма; 3 — колба с термобатареей; 4 — экран; 5 — светофильтр; 6 — окуляр; 7 — телескоп.

колебаний температуры (не более 10—40°C) — в этом случае телескоп радиационного пирометра применяется без защитного кожуха;

б) условия работы печи те же; помещение загрязненное, плохо вентилируемое, со значительными колебаниями температуры, возможны механические повреждения пирометра — телескоп радиационного пирометра должен иметь защитный кожух;

в) печь работает под повышенным разрежением или под давлением; кроме того, из печи выделяются газы, вызывающие коррозию металлических деталей либо вредно сказывающиеся на организме людей, — телескоп должен быть с защитным кожухом и визирным патрубком (при измерении высоких температур визирная труба охлаждается водой);

г) те же условия, что в п. «в», но излучение печи вследствие наличия в ней пламени или сильно загрязненной среды значительно отличается от излучения абсолютно черного тела, — дополнительно в комплект радиационного пирометра входит защитный керамический чехол, который закладывается в кладку печи вровень с поверхностью внутренней стенки рабочей камеры. Измерение температуры производится по защитному чехлу.

Погрешность измерения температуры радиационным пирометром в зависимости от типа прибора и класса вторичных приборов лежит в пределах 35—50°C. При этом должны быть соблюдены следующие условия:

1) визируемые излучения по своим свойствам должны быть достаточно близки к абсолютно черному телу;

2) диаметр изображения излучателя должен составлять не менее $1/_{16}$ расстояния между телескопом и излучателем и полностью перекрываться термоприемником;

3) телескоп должен находиться в среде с температурой 18—22°C и быть установлен на расстоянии 0,9—1,1 м от излучателя (расстояние определяется от телескопа до отверстия в плоскости с внутренней стороны кладки печи независимо от того, на каком расстоянии от телескопа будут находиться капсулы с изделиями или противоположная стенка печи);

4) лепесток термоприемника при наводке на окуляр должен находиться в центре изображения излучателя;

5) среда, в которой находится излучатель, должна быть прозрачной и чистой.

15-2. КОНТРОЛЬ ДАВЛЕНИЯ (РАЗРЕЖЕНИЯ) В РАБОЧЕЙ КАМЕРЕ ПЕЧИ

Большое значение для создания в рабочей камере печи необходимого температурного поля и среды имеет поддержание в ней определенной величины давления (разрежения). Это требование обязательно для любых типов печей, причем во всех случаях газовый или тепловой поток должен быть соответствующим образом организован. В пламенных печах газовый поток, являющийся носителем

тепла, должен таким образом омыwać объем рабочей камеры и находящуюся в ней садку, чтобы во всех точках поддерживалась одна и та же или близкие друг другу температуры. Создание таких условий в печи — сложная задача, зависящая от ряда факторов: конструкции печи, расположения садки, конструкции горелок и т. п.

На рис. 15-9 показаны отклонения температуры по объему садки, снятые на производственном горне объемом около 4 м³. Как видно из рисунка, разрежение порядка 1—2 мм вод. ст. (при всех прочих равных условиях) значительно сокращает перепады температуры

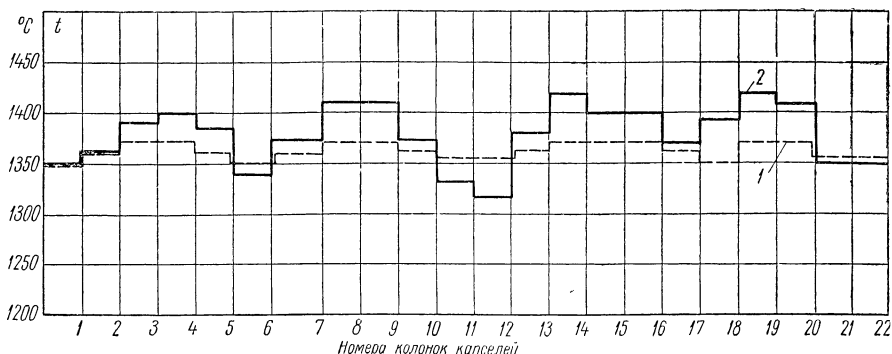


Рис. 15-9. Перепад температур от площади садки (по середине колонок капселей) в зависимости от давления (разрежения) в рабочей камере печи.

1 — разрежение или избыточное давление \mp 1 мм вод. ст.; 2 — разрежение 7—8 мм вод. ст.

по объему садки. Еще меньшие отклонения температур по объему садки могут быть достигнуты при создании в рабочей камере пламенной печи вместо разрежения избыточного давления. В свою очередь, величина давления тесно связана с качеством газовой среды, окружающей садку в рабочей камере печи.

Радиокерамика, обжиг которой, как правило, должен проводиться в окислительной среде, требует создания в рабочей камере разрежения. Нормальным разрежением считается такое, при котором еще не возникает значительных перепадов температуры по объему садки и обеспечивается окислительная среда. В пламенных печах при обжиге радиокерамики следует создавать разрежение порядка 1—2 мм вод. ст.

Простейшими приборами для измерения избыточного давления или разрежения являются U-образные стеклянные манометрические трубки. Основные характеристики манометров этого типа приведены в табл. 15-4.

Величина избыточного давления, измеренная U-образным манометром, определяется по формуле

$$p = h \gamma [\text{мм вод. ст.}],$$

где h — разность высот затворной жидкости в трубках, мм;
 γ — удельный вес затворной жидкости, г/см³.

В табл. 15-5 представлены некоторые свойства чаще всего применяемых затворных жидкостей.

Таблица 15-4

Характеристики жидкостных манометров

Тип прибора	Пределы измерений, мм вод. ст.	Цена деления, мм вод. ст.	Габаритные размеры, мм	
			длина	ширина
ПР-619	0—100	1	190	60
ПР-620	0—300	1	390	60
ПР-637	0—600	1	690	60

Таблица 15-5

Свойства манометрических жидкостей

Наименование жидкости	Удельный вес при температуре +20°C, г/см ³	Коэффициент объемного расширения β при температуре 20°C, град ⁻¹
Серный эфир	0,712	—
Этиловый спирт	0,790	0,0011
Керосин	0,820	0,00095
Бензин	0,880	—
Толуол	0,864	0,0011
Вода	0,998	0,00021
Глицерин (безводный)	1,257	—
Четыреххлористый углерод	1,594	0,00191
Этиленбромид	2,147	0,0022
Ртуть	13,546	0,00018

Однако при измерении малых давлений (± 5 мм вод. ст.) эти манометры не обеспечивают достаточную точность измерения. Погрешности измерения давления U-образными манометрами возникают под влиянием температуры окружающей среды и температуры измеряемой среды. Кроме того, на общую погрешность прибора накладываются и ошибки отсчета видимой разности уровней. Общая погрешность показаний этих манометров находится в пределах ± 1 мм высоты столба затворной жидкости.

Погрешность измерения может быть в некоторой мере снижена за счет исключения влияния температуры окружающей среды на показания прибора. Это достигается путем удлинения правой трубки до места забора, как показано на рис. 15-10, либо путем установки дополнительной трубки (рис. 15-11). Отборную и компенсационную трубки следует применять по возможности большего диаметра. Соединительные линии от места забора до прибора должны лежать с уклоном не менее 1 : 20, причем на линии необходимо

предусмотреть места для спуска конденсата. На всем протяжении соединительной линии не должно быть мест резкого повышения сопротивления проходу газа (вентилей и т. п.).

Более высокую точность измерения давления можно получить, применяя взамен U-образных манометров жидкостные микроманометры с наклонной трубкой. В этих приборах значительно снижается погрешность от неточности отсчета, благодаря чему повышается общая точность измерения.

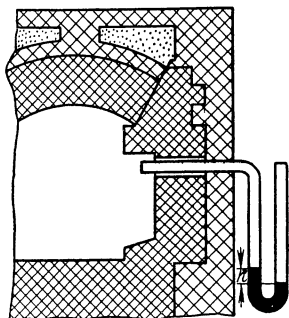


Рис. 15-10. Компенсация влияния температуры окружающей среды на показание U-образного манометра путем удлинения свободного конца трубки до места забора газов из печи.

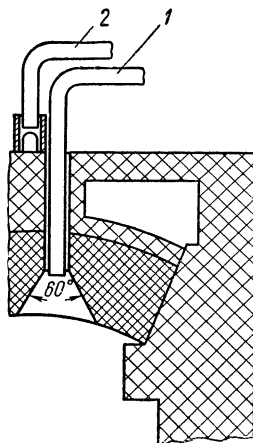


Рис. 15-11. Компенсация влияния температуры окружающей среды на показание U-образного манометра путем установки дополнительной компенсационной трубки.

1 — отборная трубка; 2 — компенсационная трубка

Давление, определяемое наклонным микроманометром, может быть определено по формуле

$$p = l \gamma \sin \alpha = h \gamma,$$

где l — расстояние, на которое переместилась затворная жидкость в наклонной трубке;

α — угол наклона трубки.

Из формулы следует, что чем меньше угол наклона трубки α , тем ниже верхний предел измеряемого давления и больше цена деления шкалы.

Промышленностью выпускаются жидкостные тягонапоромеры типа ТНЖ на пределы измерения 0—16, 0—25, 0—40, 0—63 и 0—100 мм вод. ст.

Помимо U-образных манометров и приборов с наклонной трубкой, для измерения малых давлений при обжиге радиокерамики могут быть применены мембранные тягонапоромеры (с концентрической шкалой типа ТМК и с профильной шка-

лой типа ТНМ-890). Все эти приборы, в том числе с U-образной и наклонной трубкой, дают возможность вести только визуальное наблюдение за ходом процесса.

Во многих случаях лабораторной и производственной практики необходимо знать не только давление в настоящий момент, но и характер его изменения в течение определенного времени работы агрегата. Для этой цели применяются т я г о н а п о р о м е р ы т и п а Т Н С К, позволяющие вести измерение и непрерывную запись давления (или разрежения).

Принцип действия прибора состоит в поддержании в равновесии системы из двух колоколов, один из которых соединен с атмосферой, а другой посредством трубок — с полостью, где требуется измерить давление. При разности давлений под колоколами нарушается равновесие коромысла, на котором они сидят: наклоняясь, коромысло замыкает контакт реверсивного электродвигателя механизма передвижения каретки. При движении каретки вместе с ней перемещается стрелка и перо, производящее запись изменения давления. Каретка будет двигаться до тех пор, пока под влиянием натяжения пружины коромысло не возвратится в исходное положение, причем вся система автоматически балансируется.

Приборы выпускаются как с односторонними, так и с двусторонними шкалами. Пределы показаний для приборов с односторонней шкалой 6,3; 10 и 16 мм вод. ст., для приборов с двусторонней шкалой $\pm 3,2$; ± 4 ; ± 5 и ± 8 мм вод. ст. Основная допустимая погрешность показаний не превышает $\pm 2,5\%$ интервала шкалы прибора. Прибор рассчитан на работу при длине заборной линии не более 50 м.

15-3. КОНТРОЛЬ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ В РАБОЧЕЙ КАМЕРЕ ПЕЧИ

В пламенных печах в результате сгорания твердого, жидкого или газообразного топлива образуется определенная газовая среда. Состав ее оказывает большое влияние как на качество радиокерамики, так и на экономичность ведения процесса обжига.

Контроль состава газовой среды в рабочей камере печи должен осуществляться с целью регулирования состава газов в тех пределах, которые нужны для обжигаемых изделий. Кроме того, необходимо определять состав отходящих газов в дымоходе после рабочей камеры для установления полноты сгорания топлива.

При обжиге радиокерамики основное внимание обращается на состав газовой среды в рабочей камере печи. Это объясняется тем, что для изготовления радиокерамики применяются весьма чувствительные к газовой среде сырьевые материалы, стоимость которых во много раз превышает стоимость топлива. Помимо этого, сложность и большая трудоемкость технологического процесса изготовления радиокерамических деталей еще более удорожают выпускаемую продукцию. Поэтому первоочередной задачей при обжиге

является обеспечение хорошего его качества с малым огневым браком. Необходимо, конечно, стремиться к созданию таких условий ведения процесса обжига, чтобы в печи была создана требуемая среда при минимальном расходе топлива. Однако, если эти условия нельзя совместить, то следует вести процесс так, чтобы был обеспечен режим в печи, гарантирующий высокое качество обжигаемых изделий.

Необходимость в контроле и регулировании состава газовой среды в рабочей камере особенно ощутима в пламенных печах, работающих на жидком топливе. Дальнейший прогресс в создании оборудования для тепловой обработки (замена камерных пламенных печей туннельными, переход с жидкого топлива на газ либо на электрический обогрев) упрощает эту задачу и позволит в будущем отказаться от контроля газовой среды.

При сгорании жидкого топлива или газа в составе топочных газов могут присутствовать азот, кислород, окись углерода, двуокись углерода, водород, углеводороды, сернистые соединения и водяной пар. Нейтральными являются азот и двуокись углерода. Все остальные газы в той или иной мере вступают в реакцию с керамическими материалами.

В зависимости от воздействия газовой среды на обжигаемые изделия она разделяется на окислительную, нейтральную и восстановительную. Однако резкой грани между этими состояниями газовой среды провести нельзя. Более того, одна и та же среда может являться для одного обжигаемого материала полностью нейтральной, в то время как для другого она будет либо окислительной, либо восстановительной. Таким образом, характер газовой среды для каждого керамического материала или группы родственных материалов должен устанавливаться отдельно.

На газовую среду оказывает существенное влияние соотношение топливо — воздух, качество топлива и давление в рабочей камере печи (тяги). Избыток топлива при недостаточном количестве воздуха приводит к неполному сгоранию и восстановительной среде. Наоборот, при избытке воздуха и нехватке топлива в печи создается окислительная среда.

Недостаточная тяга также ведет к восстановительной среде. Для создания нормальных тяговых условий разрежение в рабочей камере должно быть близко к нулю (от 0 до ± 1 мм вод. ст.). При разрежении около нуля обеспечивается, как было показано выше, более равномерное распределение температуры по объему садки и постоянство газовой среды при одинаковом соотношении топливо — воздух.

В зависимости от качества топлива могут в известных пределах меняться и количественные показатели компонентов газовой смеси. Даже для одного и того же сорта топлива в широких пределах колеблется содержание сернистых соединений и углеводородов (углеводороды так же способствуют созданию восстановительной среды, как и окись углерода).

При ручном ведении печи и отсутствии контрольно-измерительной аппаратуры зачастую имеют место случаи, когда в одну или несколько топок топлива подается больше, чем в остальные. Вследствие такого положения в районе этих топок (в рабочей камере) возникает задымление, в то время как в остальной части камеры горение происходит нормально, что создает неравномерность состава газовой среды по объему садки.

Несмотря на большую значимость газовой среды при обжиге радиокерамики, пока еще нет исчерпывающих данных о влиянии различных компонентов газа на радиокерамические материалы. Также нет аппаратуры, которая могла бы оперативно производить

полный анализ состава газовой среды в рабочей камере печи. Существующая аппаратура позволяет определять отдельные компоненты газов либо последовательно и вручную с большой потерей времени (газоанализаторы типа ГХП-3, ГХП-2, ВТИ-2 и др.), либо автоматически (типа ОА-2202, ОА-2102, МН-5102 и др.), но с весьма низкой точностью и значительной зависимостью показаний от других компонентов, находящихся в этой среде.

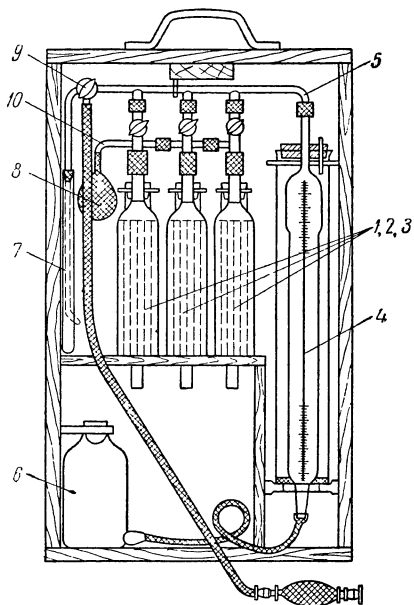


Рис. 15-12. Химический ручной газоанализатор типа ГХПЗ для определения процентного содержания кислорода, окиси углерода и углекислого газа.

1, 2, 3 — поглотительные сосуды; 4 — бюретка; 5 — распределительная гребенка; 6 — уравнильный сосуд; 7 — газовый фильтр; 8 — резиновый мешочек; 9 — трехходовой кран; 10 — распределительная трубка.

Газоанализаторы ручные химические типа ГХП и ВТИ

Газоанализатор типа ГХП-3 предназначен для определения процентного содержания в газовой среде: кислорода O_2 , двуокиси углерода CO_2 , окиси углерода CO и непредельных углеводородов. Определение компонентов газа проводится вручную и последовательно.

Принцип действия газоанализатора типа ГХП-3 основан на

избирательном поглощении отдельными реактивами определенных компонентов газа.

Процентное содержание измеряемого компонента в газовой смеси определяется путем измерения объема оставшегося непоглощенным газа.

Общий вид газоанализатора представлен на рис. 15-12. В бю-

ретку 4 (емкостью 100 мл) с помощью груши 8 через трехходовой кран 9 засасывается газ из печи через соединительную линию (на рисунке не показана).

Основным назначением бюретки является отмеривание начального объема засосанной газовой смеси и измерение объема оставшегося газа после поглощения реактивами определенных его компонентов. Бюретка снабжена шкалами, по которым ведется отчет процентного содержания измеряемого компонента. Бюретка помещена в стеклянный цилиндр, наполненный водой, что способствует снижению влияния температуры на показания прибора.

Для выравнивания давления внутри бюретки, отбора и вытеснения газа из нее служит уравнильный сосуд 6 с затворной жидкостью.

После отмеривания начального объема газ несколько раз путем опускания и поднятия уравнильного сосуда 6 перегоняется из бюретки 4 в поглотительный сосуд 1 и обратно в бюретку (трехходовой кран на соединительную линию закрыт, краны на поглотительных сосудах 2 и 3 также закрыты). Находящийся в поглотительном сосуде 1 раствор едкого калия КОН (100 г едкого калия в 200 г дистиллированной воды) поглощает CO_2 из прогоняемой газовой смеси. Уменьшение объема пробы отсчитывается по измерительной бюретке.

Определение второго компонента, например O_2 , проводится аналогично первому, с той только разницей, что проба прогоняется через поглотительный сосуд 2, заполненный реактивом для поглощения кислорода, а по бюретке отсчитывается суммарное уменьшение объема пробы. Так же с помощью поглотительного сосуда 3 определяется содержание в газовой смеси окиси углерода.

Растворы для избирательного поглощения кислорода и окиси углерода составляются по следующим рецептам.

Для поглощения кислорода 80 г едкого калия растворяют в 160 г дистиллированной воды и к горячему (в результате реакции) раствору добавляют 35 г пирогаллола — $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$.

Для поглощения окиси углерода может быть применен один из указанных ниже растворов:

1) раствор 17 г химически чистой меди и 85 г окиси меди в 1086 г соляной кислоты плотностью 1,124 г/см³;

2) раствор 250 г нашатыря (NH_4Cl) и 200 г полухлористой меди (Cu_2Cl_2) в 750 г дистиллированной воды. В раствор перед употреблением добавляется одна треть по объему 25% раствора аммиака (NH_3).

Более полно анализ состава газа может быть выполнен на газоанализаторе типа ВТИ-2. Он позволяет произвести раздельное определение процентного содержания в газовой смеси кислорода O_2 , окиси углерода CO и водорода H_2 , а также суммарное определение всех паров и газов (CO_2 , SO_2 , H_2S и др.), непредельных углеводородов состава C_nH_m , предельных углеводородов состава $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, азота и других инертных газов.

Принцип действия ВТИ-2 тот же, что и газоанализатора типа ГХП-3, с дополнительным фракционным сжиганием горючих компонентов газовой смеси. Ввиду большого диапазона газов, определяемых газоанализатором ВТИ-2, он оборудован не тремя, а семью поглотительными сосудами.

Назначение поглотительных сосудов и типы реактивов приведены в табл. 15-6.

Таблица 15-6

Поглощающие реактивы в сосудах прибора ВТИ-2

Номер поглотительного сосуда	Тип реактива	Поглощаемый компонент газа
Первый	30% раствор едкого калия и едкого натра	Двуокись углерода (углекислота)
Второй	20% раствор бромистого калия, насыщенный бромом	Непредельные углеводороды
Третий и четвертый	Заполняется соответственно: щелочным раствором пирогалловой кислоты и щелочным раствором гидросульфита натрия	Кислород
Пятый и шестой	Аммиачный раствор полухлористой меди	Оксид углерода
Седьмой	10% раствор серной кислоты	Пары аммиака

Из оставшегося непоглощенным газом определяют водород путем сжигания его в петле дожигания, заполненной окисью меди и нагреваемой электрической печью. Определение метана производится в специальном сосуде-пипетке, накали платиновой нити которой регулируется реостатом по показаниям термометра, расположенного около газовой бюретки.

Погрешность анализа на газоанализаторе типа ВТИ-2 составляет около 0,1%.

Газоанализаторы автоматические

Существует большое количество самых разнообразных по конструкции газоанализаторов, предназначенных для автоматического измерения определенных компонентов в составе газовой среды. По принципу действия эти приборы разделяются на две группы.

К первой группе относятся газоанализаторы, у которых определение искомого компонента производится химическим путем выборочного поглощения. Существенным недостатком этой группы приборов является то, что состав газовой смеси по мере исследования меняется; и одна и та же порция газа уже не может быть использована для повторного испытания.

Ко второй группе приборов (более многочисленной) относятся газоанализаторы, у которых определение компонентов газовой смеси основано на использовании физических свойств каж-

дого из них. В этих приборах состав газовой смеси не меняется, после измерения одна и та же смесь может быть подана в другой газоанализатор, либо, если представится необходимым, повторно может быть измерена на том же приборе.

Рассмотрим основные типы газоанализаторов.

Приборы ГЭУК - 21 (для анализа двуокиси углерода) и ГЭД - 49 (для анализа двуокиси углерода совместно с водородом) основаны на измерении теплопроводности анализируемых газов. Причем в обоих газоанализаторах сжигается водород, имеющий, как известно, очень высокую теплопроводность. Однако в случае малых количеств или отсутствия кислорода в анализируемом газе водород в печи газоанализатора полностью не сгорает и попадает к плечам измерительного моста, искажая показания газоанализатора. При этом показывающие приборы и газоанализатор прекращают работу.

Газоанализатор МГК - 180 для определения кислорода потребляет большое количество исследуемого газа (10—12 л/мин), что не позволяет использовать его в одной линии с другими газоанализаторами. К тому же он обладает значительной инерционностью.

Химический газоанализатор «Моно - Дуплекс» ненадежен в эксплуатации, громоздок и не обеспечивает непрерывного наблюдения за составом среды (дает только 20—30 анализов в час).

Оптико - акустический газоанализатор для определения двуокиси углерода (с пределами измерения от 0 до 20%) может быть применен для анализа газов при обжиге керамики. Однако он не дает возможности контролировать процентное содержание кислорода в окислительный период обжига, а характеристика этого периода по одному лишь CO_2 неточна. Контроль восстановительного периода подобным газоанализатором еще более затруднен.

Для более полного контроля состава газовой среды необходимо непрерывно контролировать как кислород, так и окись углерода. Следовательно, установка для контроля газовой среды должна состоять из нескольких газоанализаторов, в которых можно было бы последовательно контролировать процентное содержание в смеси кислорода, окиси углерода и двуокиси углерода.

Принцип действия магнитного газоанализатора для определения процентного содержания кислорода основан на использовании зависимости парамагнитной восприимчивости кислорода от температуры. Так как магнитная восприимчивость кислорода намного выше, чем у других газов, то магнитная восприимчивость газовой смеси будет определяться процентным содержанием в ней кислорода.

Схема измерения содержания кислорода датчиком газоанализатора следующая. Два проводника с большим температурным коэффициентом сопротивления, представляющие собой плечи измери-

тельного моста, помещаются в сильное и неравномерное магнитное поле. Другие проводники располагаются вне магнитного поля на пути движения газового потока. Все проводники, соединенные между собой по схеме моста, нагреваются электрическим током.

Газовая смесь, окружающая первые два проводника, нагревается ими, в результате чего ее магнитная восприимчивость падает, и смесь выталкивается из магнитного поля холодной газовой смесью. Благодаря этому вокруг проводников возникает газовый поток — «магнитный ветер», интенсивно охлаждающий проводники, что приводит к изменению их сопротивления.

Газовый поток переносит тепло от проводников, расположенных в магнитном поле, к проводникам, находящимся вне его, вследствие чего температура первых снижается, а последних соответственно повышается. Это приводит к разбалансу измерительного моста, что регистрирует измерительный прибор установки.

При отсутствии кислорода в газовой смеси температура всех проводников, а следовательно, и сопротивление их будут одинаковыми, и разность потенциалов на диагонали моста не возникнет.

Газоанализатор состоит из приемника, блока питания и электронного потенциометра ти-

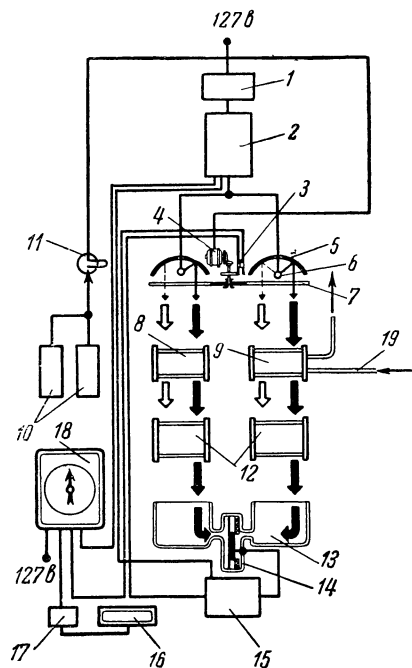


Рис. 15-13. Принципиальная схема газоанализатора для определения содержания окиси углерода в положении установившегося равновесия.

1 — стабилизатор; 2 — блок питания; 3 — механический выпрямитель; 4 — мотор; 5 — отражатель; 6 — излучатель; 7 — обтюратор; 8 — сравнительная камера; 9 — рабочая камера; 10 — нагреватели; 11 — терморегулятор; 12 — фильтровые камеры; 13 — приемный цилиндр; 14 — мерная камера; 15 — усилитель; 16 — милливольтметр; 17 — щит контроля; 18 — электронный самопишущий прибор ЭПП-09; 19 — патрубок для подачи исследуемого газа.

па ЭПД для записи содержания кислорода в анализируемой смеси.

Основные технические характеристики газоанализатора приводятся в табл. 15-7.

В оптико-акустической газоаналитической установке для определения содержания окиси углерода используется способность окиси углерода поглощать инфракрасные лучи, что под воздействием прерывистого потока инфракрасной радиации вызывает звучание газа.

Установка состоит из приемника, блока питания и электронного потенциометра.

Таблица 15-7

Технические характеристики газоанализаторов

Показатели	Газоанализатор		
	магнитный для кислорода	оптико-акустиче- ский для окиси углерода	оптико-акустиче- ский для двуокиси углерода
Состав газовой смеси	0—20% O ₂ 0—20% CO ₂ 0—10% CO 0—5% H ₂ 0—2% C ₂ H ₄ Агрессивные примеси — 0,1%	0—10% CO 0—20% CO ₂ O ₂ — любое количество — Агрессивные примеси — 0,1%	0—20% CO ₂ 0—10% CO O ₂ — любое количество — Агрессивные примеси — 0,1%
Влагосодержание в анали- зируемой газовой смеси, не более, г/м ³	50	10	10
Расход газовой смеси на анализ, л/мин	0,3—0,7	0,3—0,7	0,3—0,7
Давление на входе в газо- анализатор, мм вод. ст.	20—40	20—40	20—40
Шкала	0—20% O ₂	0—10% CO	0—20% CO ₂
Основная погрешность га- зоанализатора, % от верх- него предела показаний.	±5	±5	±5
Запаздывание показаний газоанализатора, сек. . .	30	50	50
Время пуска, мин	5	90	90
Мощность, потребляемая газоанализатором, вт . .	200	250	250

Принципиальная схема газоанализатора в положении устано-
вившегося равновесия показана на рис. 15-13. Как видно из схемы,
два потока инфракрасной радиации, одновременно прерываемые
обтюратором, подаются в два оптических канала. По правому ка-
налу поток радиации проходит последовательно рабочую камеру,
через которую пропускается анализируемая газовая смесь, затем
фильтовую камеру, заполненную неизмеряемыми компонентами
газовой смеси для поглощения части энергии, и, наконец, приемный
цилиндр мерной камеры с анализируемым газом (CO). Левый канал
аналогичен правому, но в нем нет рабочей камеры с анализируемой
газовой смесью, а вместо нее помещена сравнительная камера,
заполненная воздухом.

Так как потоки радиации правого канала, проходя через рабо-
чую камеру, частично поглощаются анализируемой смесью (в левом
канале такого поглощения нет), то в цилиндрах мерной камеры
возникает разность энергии, пропорциональная концентрации ана-
лизируемого газа. Вследствие прерывистой подачи потоков радиации

разность энергии в мерных камерах вызывает изменение емкости конденсаторного микрофона, от которого сигнал через систему усиления подается на электронный самопишущий прибор.

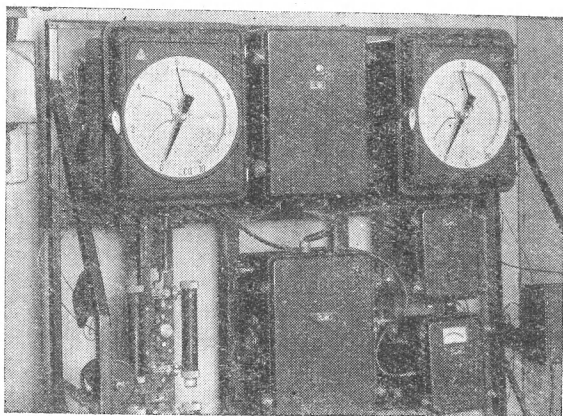


Рис. 15-14. Блок из двух газоанализаторных установок для определения газовой среды.

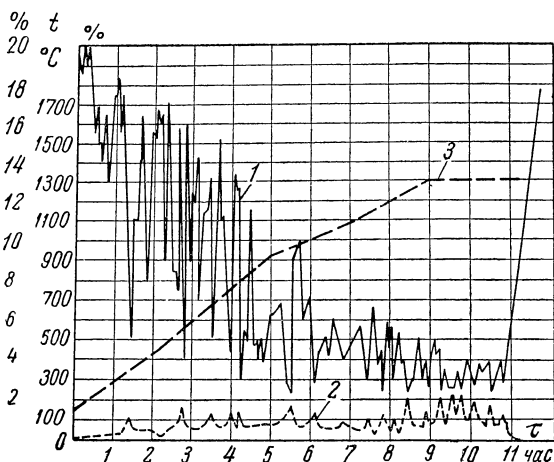


Рис. 15-15. Характеристики газовой среды в зависимости от температуры при обжиге керамики в горнах.

1 — кислород; 2 — окись углерода; 3 — температура.

Для контроля газовой среды, изменяющейся в широких пределах от окислительной до восстановительной, в один блок монтируются, как показано на рис. 15-14, оптико-акустический газоанализатор для определения содержания окиси углерода и газоанализатор для определения содержания кислорода.

Как показали анализы газовой среды, содержание кислорода и окиси углерода при обжиге керамики колеблется в весьма широких пределах.

Характер изменения количества O_2 и CO при обжиге керамики в горнах, работающих на мазуте (при ручной регулировке), иллюстрируется кривыми, изображенными на рис. 15-15.

На рис. 15-16 показан характер газовой среды при автоматическом регулировании процесса обжига (по соотношению мазут — воздух). Из рисунка видно, что автоматическое регулирование обеспечивает вполне удовлетворительную повторяемость состава газовой среды (1-й обжиг: CO — кривая 2, O_2 — кривая 4; 2-й обжиг: CO — кривая 3; O_2 — кривая 5).

Для более полного определения состава газовой среды следует контролировать и содержание двуокиси углерода в рабочей камере печи. С этой целью могут быть использованы также оптико-акустические газоаналитические установки. Основные технические характеристики газоанализатора для определения содержания CO_2 даны в табл. 15-7. Принципы работы и конструкция этого газоанализатора те же, что и у газоанализаторов для определения CO , с той только разницей, что мерные камеры приемника заполнены не окисью, а двуокисью углерода. Газ из печи для очистки от механических примесей, сажи и т. п. проходит последовательно через керамический фильтр, установленный на заборной трубке, первичный и вторичный фильтры. Из вторичного фильтра газ поступает в приемники первого газоанализатора, затем второго и третьего, после чего выбрасывается в атмосферу.

Анализ газа последовательно в нескольких газоанализаторах стал возможным благодаря одинаковому расходу в них газа. Это значительно упрощает устройство для забора газа и снижает погрешности при измерении.

Указанные газоанализаторы обладают известными достоинствами: малой инерционностью, незначительным расходом анализируемого газа, сравнительно небольшой потребляемой мощностью. Основная погрешность показаний приведена в табл. 15-7; дополни-

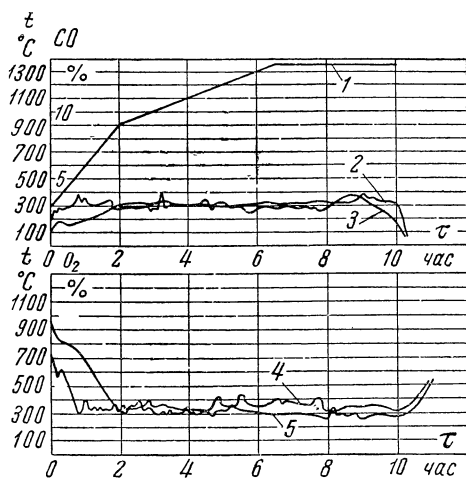


Рис. 15-16. Газовая среда при автоматическом регулировании процесса обжига (по соотношению мазут — воздух).

1 — кривая подъема температуры; 2, 3 — окись углерода; 4, 5 — кислород.

тельная погрешность приборов при отклонении напряжения питания на 10% от номинального — не более 2%.

При отклонении состава газовой среды от той, при которой произведена градуировка приборов, а также при появлении в составе небольших количеств различных агрессивных газов погрешность показаний газоанализаторов резко возрастает. Вследствие этого применение автоматических газоанализаторов для определения состава газовой среды в рабочей камере печи, отапливаемой мазутом, ограничено, так как в этом случае они не обеспечивают достаточной точности и стабильности показаний. Более устойчиво газоанализаторы работают на печах с газовым отоплением, поскольку газовое топливо значительно более постоянно по своему составу, чем мазут.

Важным достоинством автоматических газоанализаторов является то, что в них измеряемая величина преобразуется на выходе в электрический сигнал. Благодаря этому в тех случаях, когда на стабильность и точность показаний этих приборов можно полагаться, они могут быть использованы в качестве датчиков для схем автоматического регулирования процессов обжига.

15-4. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЖИГА КЕРАМИКИ

Автоматизация производственных процессов находит широкое применение во всех отраслях промышленности. Большое значение она имеет и в технологическом процессе производства радиокерамических изделий, особенно на одной из самых ответственных операций этого процесса — обжиге.

Рассматривая все существующие печи для обжига керамики как объекты регулирования, из них можно выделить две основные группы.

К первой группе печей (наиболее простой) относятся все электрические печи. Эти печи как объект регулирования характеризуются, собственно говоря, одним параметром — температурой, определяющей однозначно условия в рабочем пространстве печи. В этом случае регулирующий орган в соответствии с заданной программой изменения температуры во времени воздействует на соответствующий орган, позволяющий изменять подводимую к печи мощность.

Значительно более сложным объектом регулирования являются печи второй группы. Эта группа объединяет все пламенные печи независимо от вида и рода применяемого для них топлива. Сложность регулирования печей второй группы заключается в том, что условия обжига в этих печах определяются не одним, а несколькими, большей частью тремя одновременно действующими факторами: температурой, газовой средой и давлением в рабочей камере печи.

Регулирующими в данном случае являются воздействия, определяющие расход топлива, расход воздуха и усилие открытия ши-

бера. Обозначим их через μ_1 , μ_2 и μ_3 . Регулируемые параметры (в приведенной выше последовательности) обозначим X_1 , X_2 , X_3 . Следует учесть, что все эти параметры взаимосвязаны. Это значит, что изменение одного из них приводит к изменению двух других и что каждое из регулирующих воздействий также приводит к изменению всех или части параметров. Связи между параметрами осуществляются через процессы, происходящие в горне.

На рис. 15-17 пунктирными прямыми показаны внутренние связи между регулируемыми воздействиями и регулируемыми параметрами.

Регулирование объектов с взаимосвязанными параметрами возможно осуществить двумя принципиально различными способами: построением системы несвязанного либо системы связанного регулирования.

Несвязанным называется такое регулирование, при котором воздействие на каждый исполнительный орган объекта осуществляется отдельным устройством, реагирующим на отклонение только какой-либо одной из регулируемых величин (рис. 15-18).

Под связанным понимается регулирование, при котором воздействие хотя бы на один исполнительный орган осуществляется

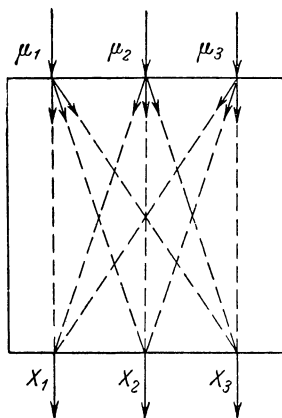


Рис. 15-17. Схема внутренних связей между регулируемыми воздействиями (μ_1 , μ_2 , μ_3), и регулируемыми параметрами (X_1 , X_2 , X_3).

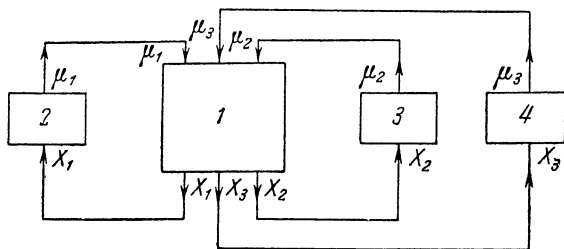


Рис. 15-18. Структурная схема несвязанного регулирования процесса обжига.

1 — объект, подлежащий регулированию; 2 — регулятор температуры; 3 — регулятор давления; 4 — регулятор газовой среды.

в зависимости от отклонения нескольких регулируемых величин (рис. 15-19).

Выбор одного из указанных выше методов определяется задачами, которые должна решать система автоматизации, а также характером

и глубиной внутренних связей между регулируемыми параметрами.

Связанное регулирование во многих случаях обладает значительными преимуществами перед несвязанным, способствуя более спокойной работе автоматической системы. Вместе с тем существенным недостатком подобной системы является сложность ее и, как следствие, меньшая надежность в работе.

В этой связи надо несколько подробнее остановиться на вопросе о регулировании температуры при обжиге радиокерамики в горнах. Изменение температуры в горнах, как известно, осуществляется путем одновременной подачи определенного количества жидкого

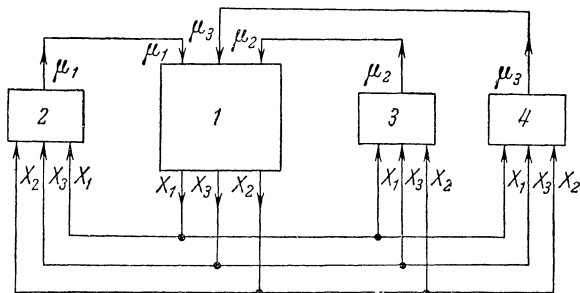


Рис. 15-19. Структурная схема связанного регулирования процесса обжига.

1 — объект, подлежащий регулированию; 2 — регулятор температуры; 3 — регулятор давления; 4 — регулятор газовой среды.

топлива и воздуха. При этом для регулирования применяются, как правило, регуляторы соотношения топливо — воздух, обеспечивающие заданные температуры при наиболее экономном расходе топлива. Контроль газовой среды в данном случае производится только для определения полноты сгорания топлива.

Создание определенной газовой среды в рабочей камере горна возможно путем подбора соответствующего соотношения топливо — воздух. Требования к характеру газовой среды при обжиге радиокерамики обуславливаются не столько полнотой сгорания топлива, сколько воздействием среды на материал обжигаемых деталей. Причем состав газовой среды, а следовательно, и соотношение топливо — воздух должны, очевидно, меняться как для различных керамических материалов, так и в течение обжига одного и того же материала. Иными словами, в этом случае мы переходим от регулирования по соотношению топливо — воздух к связанному — температура и газовая среда. Разработка подобной системы из-за универсальности требований представляет значительные трудности.

В отличие от связанного, несвязанное регулирование значительно проще. При такой системе регулирование может осуществляться раздельно, путем автоматизации каждого из параметров в отдельности. Благодаря этому создается возможность по мере разработки

установок для регулирования отдельных параметров внедрять их в производство, не дожидаясь полной автоматизации объекта, что значительно сокращает сроки перевода печей на автоматику. Кроме того, аппаратуру можно применять на различных объектах. Так, аппаратура по регулированию температуры в горнах в известной мере может найти применение и на электрических печах, и т. д.

Высказанные соображения позволяют наметить общее направление работ по автоматизации процесса обжига радиокерамики в печах, разделив его на два этапа:

п е р в ы й э т а п — разработка самостоятельных систем отдельного регулирования температуры, газовой среды и тяги. Внедрение таких систем осуществляется по мере их готовности с постепенным сведением ручного труда по обжигу к минимуму;

в т о р о й э т а п — обобщение опыта производства по эксплуатации систем регулирования по отдельным параметрам; создание комплексной установки для автоматизации всего процесса обжига, с полным исключением ручного труда.

Как видно из изложенного, общим для всех печей как первой, так и второй групп является регулирование температуры. Поэтому усилия конструкторов в первую очередь были направлены на разработку установок для автоматического регулирования температуры.

Известен целый ряд конструктивных решений этого вопроса, нашедших уже применение в промышленности. Наиболее широко в производственных условиях используются установки программного регулирования температуры: в камерных пламенных печах — типа ПРТП-57 (программный регулятор тепловых процессов, модель 1957 г.) и в камерных электрических печах — типа ПРЭП (программный регулятор электрических печей).

15-5. УСТАНОВКА ПРОГРАММНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ТИПА ПРТП-57 В КАМЕРНЫХ ПЛАМЕННЫХ ПЕЧАХ *

Установка состоит из пульта управления и исполнительного устройства, в качестве которого в зависимости от вида топлива может быть применен: при жидком топливе — насос переменной производительности, при отоплении газом — регулируемый клапан.

И с п о л н и т е л ь н о е у с т р о й с т в о. Наиболее сложен вопрос обеспечения надежной работы исполнительного органа на многотопочных пламенных печах, работающих на жидком топливе. Сравнительные испытания различных устройств (шестеренчатых, роторных, плунжерных и других конструкций насосов) показали, что надежно и просто производительная подача топлива в печь осуществляется с помощью плунжерного насоса. Так как количество подаваемого топлива при программном регулировании температуры не остается постоянным, завися от многих практически не поддаю-

* В разработке принимали участие А. В. Барабанов, А. И. Захаров, Б. В. Ильин, Р. Я. Клименский, А. А. Киреев, М. П. Пинчук, Е. И. Рокицкий.

щихся учету факторов, насос должен легко и плавно изменять свою производительность под воздействием исполнительного механизма автоматического регулятора. Однако общий насос в топливной магистрали горна не обеспечивает равномерного распределения топлива по всем форсункам ввиду разного сопротивления трубопровода. Кроме того, частичное засорение одного из трубопроводов влияет на общее распределение топлива по форсункам. Все это приводит к недопустимому перепаду температуры по объему горна.

Система, состоящая из отдельных насосов для каждой форсунки с самостоятельными автоматическими регуляторами (чтобы увеличить или уменьшить подачу топлива в зависимости от температуры, измеряемой соответствующей термопарой), устойчиво работать не может, так как каждая форсунка влияет не только на свою термопару, но и на соседние. В итоге система автоматического регулирования «раскачивается». К тому же при отдельной регулировке количество регуляторов, исполнительных механизмов и электродвигателей соответствует количеству форсунок на горне, что делает установку громоздкой, дорогой, ненадежной и неудобной в эксплуатации.

Следовательно, исполнительный орган должен изменять подачу топлива на форсунки плавно, пропорционально и одновременно. В этом случае регулирование температуры в горне целесообразно вести только по одной термопаре и при помощи одного регулятора, что значительно упростит и удешевит систему. Все остальные термопары следует использовать только для контроля температуры по объему печи.

Перечисленным условиям отвечает разработанный С. В. Старостиным и Н. Н. Ореховым многоплунжерный насос переменной производительности для жидкого топлива (количество плунжеров в нем соответствует количеству форсунок в горне).

Многоплунжерный насос переменной производительности состоит из «элементарных насосов» переменной производительности, объединенных в одном агрегате, каждый из которых обслуживает одну форсунку. Увеличение или уменьшение подачи топлива осуществляется путем изменения хода плунжера (поршня) при постоянном числе оборотов кулачкового вала в единицу времени.

На рис. 15-20 приведена принципиальная кинематическая схема элементарного насоса.

Вращающийся с постоянной скоростью кулачок 1 набегает на ролик 2 штока 3 плунжера 4 и перемещает его в цилиндре 5, сжимая пружину 6. При этом жидкое топливо, находящееся в цилиндре, через выпускной клапан 7 выбрасывается в трубопровод, идущий к соответствующей форсунке. Под действием пружины 6 ролик 2 прижимается к кулачку и следует за его профилем. Когда кулачок начинает сбегать с ролика, плунжер под влиянием пружины перемещается в обратном направлении, и при этом топливо через впускной клапан 8 всасывается в цилиндр. Всасывание происходит до

тех пор, пока ось ролика 2 не достигнет ограничительной вилки 9, которая благодаря специальному приспособлению 10 может менять свое положение. Очевидно, что чем позже ось ролика достигнет ограничительной вилки, тем больше будет объем всасывающей камеры и тем выше производительность насоса.

Все элементарные насосы имеют одинаковые размеры. Профильные кулачки расположены на общем валу, соединенном с двигателем переменного тока через редуктор. Ограничительные вилки перемещаются одновременно и на одинаковую величину. Таким образом, изменение количества топлива во всех форсунках происходит также одновременно и на одинаковую величину.

Конструктивно весь насос (рис. 15-21) представляет собой стол, на котором расположены в один ряд элементарные насосы 1, электродвигатель переменного тока 2, вращающий вал с кулачками 3, ограничительные вилки 4, насаженные на общую ось, вал с кулачками 5, поворачивающийся от реверсивного двухфазного двигателя 6 с редуктором (профильные кулачки меняют положение ограничительных вилок и тем самым изменяют количество подаваемого топлива). Вал с профильными кулачками 5 имеет концевые выключатели на нулевую и максимальную подачу топлива. На этом же валу находится сектор 7, к которому присоединяется трос, идущий к дроссельной заслонке на общей воздушной магистрали горна. Таким образом, при увеличении подачи топлива соответственно увеличивается и подача воздуха. Под плитой стола находится расходный бак 8 с фильтром тонкой очистки и паровым змеевиком для подогрева топлива. Бак через патрубок 9 соединяется с топливной магистралью цеха. Каждый элементарный насос имеет перепускной предохранительный клапан для предотвращения аварии при пуске насоса с закрытыми вентилями форсунок. От элементарных насосов топливо по трубопроводам передается к форсункам.

Насосы имеют три модификации: двух-, четырех- и шестиплунжерные (соответственно количеству форсунок в горне). Размеры элементарных насосов, кулачков, ограничительных вилок во всех модификациях одни и те же. Размеры стола, валов, расходного бака соответственно изменяются.

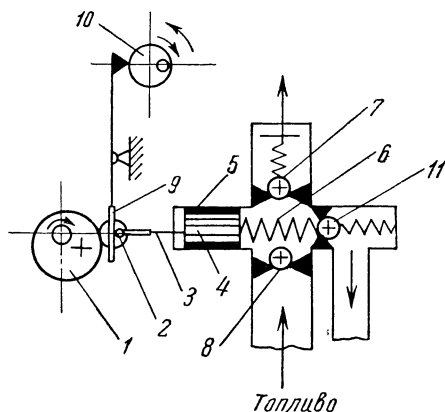


Рис. 15-20. Кинематическая схема элементарного насоса.

1 — профильный кулачок; 2 — ролик; 3 — шток; 4 — плунжер; 5 — цилиндр; 6 — возвратная пружина; 7 — выпускной клапан; 8 — выпускной клапан; 9 — ограничительная вилка; 10 — кулачок исполнительного механизма; 11 — предохранительный клапан.

Для настройки насоса необходимо: заполнить расходный бак насоса топливом; открыть вентили на линиях насос — форсунка; проверить правильность подсоединения исполнительного механизма и концевых выключателей; запустить привод насоса (направление вращения двигателя любое); при помощи дистанционного управления установить исполнительный механизм в положение, соответствующее примерно среднему расходу топлива (контролировать по ходу плунжеров).

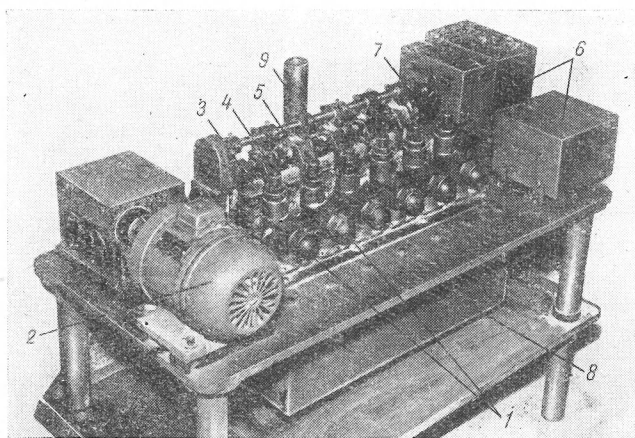


Рис. 15-21. Внешний вид агрегата, объединяющего шесть элементарных насосов.

1 — элементарные насосы; 2 — электродвигатель; 3 — вал с кулачками; 4 — ограничительные вилки; 5 — вал с кулачками, управляющий ограничительными вилками; 6 — исполнительный мотор с редуктором; 7 — сектор для регулировки подачи воздуха в форсунки; 8 — расходный бак; 9 — патрубок.

После первого заполнения расходного бака топливом насос работать не будет из-за воздушной пробки в верхней части бака. Для выпуска воздуха из всасывающих камер и расходного бака на цилиндрах насоса предусмотрены специальные отверстия, закрываемые резьбовыми пробками.

Пульсирующая подача топлива в форсунки устраняется с помощью установки демпферов на линиях насос — форсунка.

Практически печь всегда асимметрична, и для равномерного распределения температуры по ее объему необходимо подавать в форсунки неодинаковые количества топлива. Это достигается при помощи регулировочных винтов, которые позволяют в известных пределах изменять вручную положение соответствующей ограничительной вилки независимо от остальных вилок. Такая регулировка производится при первых обжигах.

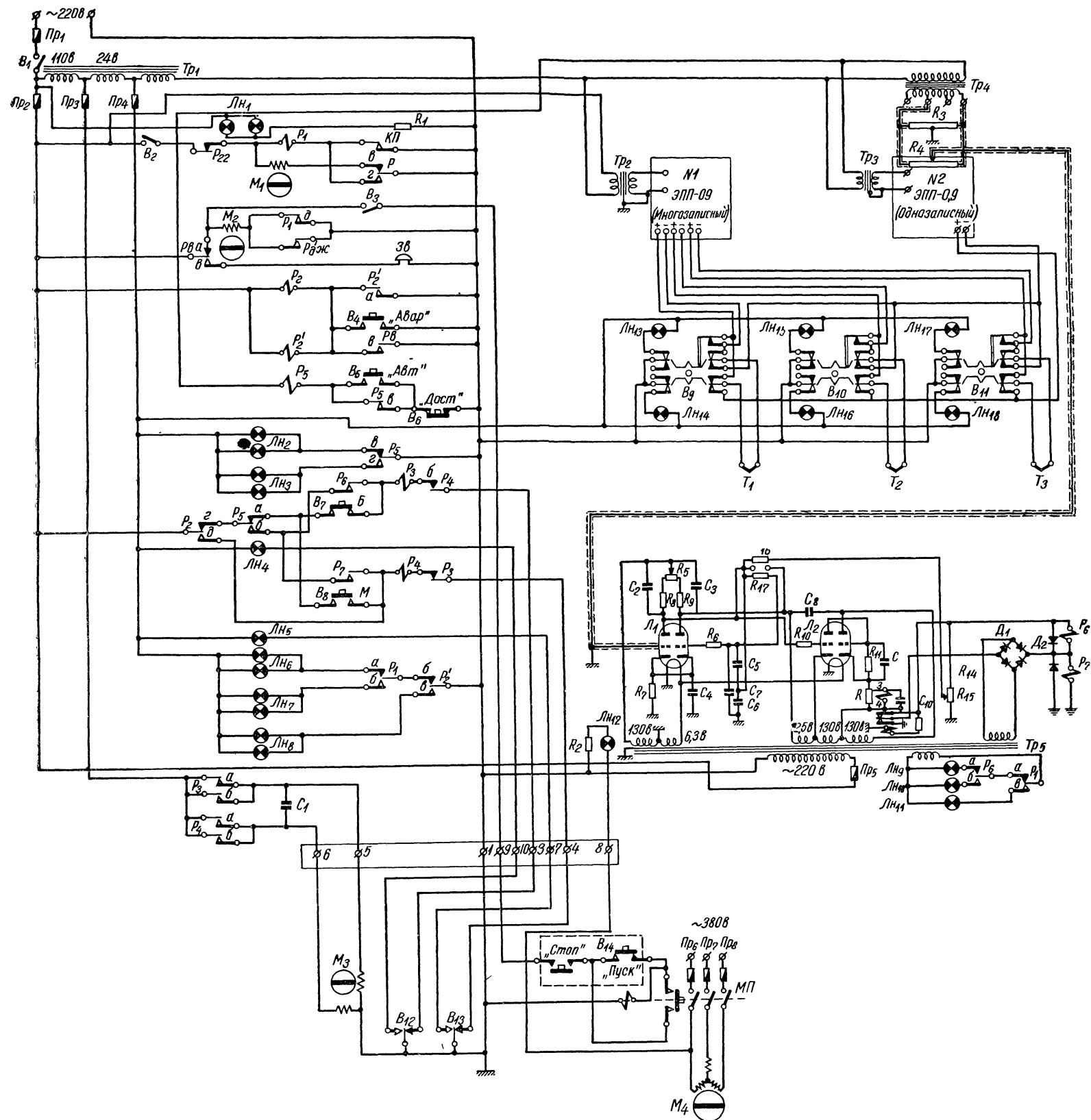


Рис. 15-23. Принципиальная схема установки типа ПРТП-57.

Исполнительный механизм обычно устанавливается у печи, а пульт управления выносится в специальное помещение для защиты аппаратуры от воздействия температуры и пыли.

Пульт управления. Пульт управления располагается в металлическом шкафу, в котором находятся взаимосвязанные блоки регулирования, контроля и сигнализации.

Структурная схема системы регулирования температуры в камерных печах представлена на рис. 15-22.

На рис. 15-23 (вклейка) показана принципиальная схема установки типа ПРТП-57. Работа схемы заключается в следующем.

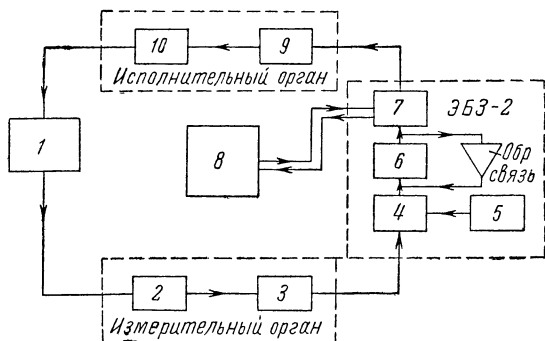


Рис. 15-22. Структурная схема системы.

1 — печь; 2 — термопара; 3 — прибор типа ЭПП-09; 4 — схема сравнения; 5 — задатчик; 6 — электронный блок; 7 — блок реле; 8 — пульт управления и сигнализации; 9 — исполнительный двигатель; 10 — насос.

В прибор 3 типа ЭПП-09, измеряющий температуру в объекте, смонтировано переменное сопротивление 1 (потенциометр) R_4 , подвижный контакт 2 которого жестко связан с кареткой прибора (рис. 15-24). Таким образом, каждой температуре в печи соответствует вполне определенное положение подвижного контакта.

Аналогичное сопротивление R_3 (1) смонтировано в задатчике (рис. 15-25). Подвижный контакт R_3 находится в задающем устройстве (задатчике), цель которого — преобразование необходимой температурной кривой (программы) в пропорциональную ей кривую электрического напряжения.

Сопротивления R_3 и R_4 представляют собой схему сравнения. Напряжение, снимаемое со схемы сравнения, подается на вход электронного блока — усилителя с гибкой обратной связью, работающего на двух электронных лампах типа 6Н8. Если температура в горне равна заданной, то измерительный мост, образованный левыми и правыми плечами сопротивлений R_3 и R_4 , сбалансирован, и на вход электронного блока напряжение не подается. Количество топлива, поступающего в печь в единицу времени, остается неизменным. В случае отклонения температуры в печи от заданного значения со схемы сравнения (R_3 и R_4) на вход усилителя поступит

напряжение разбаланса определенной фазы, соответствующей знаку отклонения температуры от заданной величины. При этом срабатывает трехпозиционное поляризованное реле P_8 (см. рис. 15-23), которое через промежуточные реле P_6 и P_3 или P_7 и P_4 дает сигнал исполнительному органу увеличить или уменьшить подачу топлива.

Носителем программы в этом задатчике является сменный металлический барабан 2 с проволочной спиралью 1, напаянной по заданному закону изменения регулируемого параметра. Барабан вращается с постоянной скоростью двигателем 6, соединенным с ним через редуктор 7. Скорость вращения барабана выбирается в зависимости от средней продолжительности регулируемого процесса.

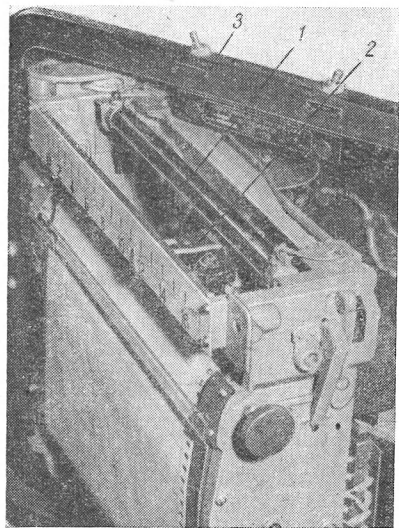


Рис. 15-24. Электронный потенциометр типа ЭПП-09 с дополнительным переменным сопротивлением (потенциометром).

1 — потенциометр R_4 ; 2 — подвижный контакт; 3 — прибор ЭПП-09.

Так, например, при средней длительности процесса порядка 10—20 час барабан делает один оборот за 3 часа. При вращении барабана проволочная спираль нажимает на штифт 8 и передвигает связанную с ним каретку 4. На каретке установлен контакт 9 потенциометра 1. Программа перед пуском может быть поставлена в нужное положение, так как зубчатое колесо 10 выходит из зацепления с колесом 11 при извлечении барабана 2 из задатчика. По достижении кареткой определенного положения барабан может быть автоматически остановлен. Для этого на каретке установлен контакт 9, при замыкании которого выключается двигатель. Задатчик должен быть снабжен необходимым количеством программных барабанов. Чтобы упростить и удешевить их изготовление, они делаются разборными, и при смене программы заменяется только барабан (труба) 1 с проволочной спиралью (рис. 15-26).

Труба обтачивается снаружи и с торцов. Внутренняя поверхность ее не обрабатывается. Задатчик снабжается шкалой 5 (рис. 15-25), по которой контролируется его работа.

На задатчике имеется еще одна каретка 3 со стрелкой (верхняя), которая может быть установлена в любом месте шкалы. На нижней (4) и верхней (3) каретках задатчика укреплены контакты. При совпадении нижней стрелки с верхней, т. е. по достижении заданной конечной температуры обжига, контакты замыкаются и, как видно из схемы

на рис. 15-23, срабатывает реле P_1 (реле выдержки), которое разрывает цепь питания двигателя M_1 и включает моторное реле времени

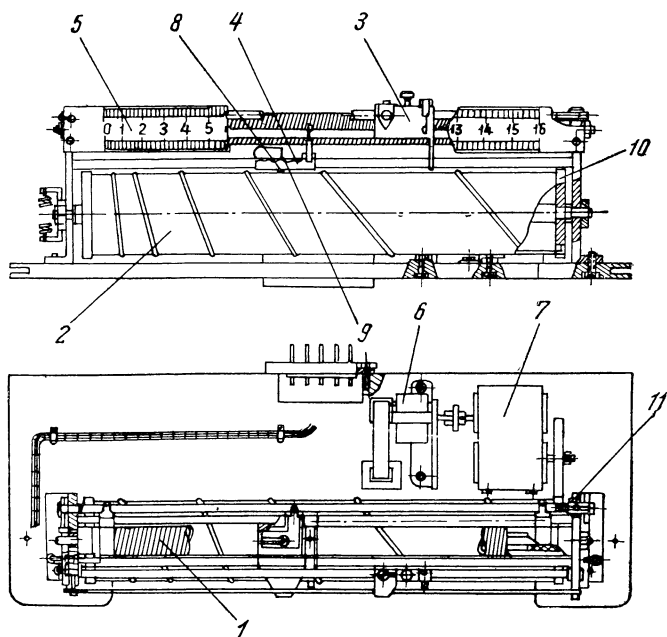


Рис. 15-25. Общий вид задатчика, определяющего программу изменения температуры во времени.

1 — потенциометр R_3 ; 2 — сменный барабан, задающий программу; 3 — ограничительная каретка; 4 — подвижная каретка; 5 — шкала; 6 — двигатель; 7 — редуктор; 8 — штифт подвижной каретки; 9 — контакт; 10, 11 — зубчатые колеса.

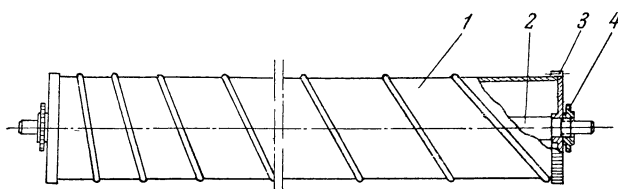


Рис. 15-26. Сменный программный барабан.

1 — барабан с проволочной спиралью; 2 — ось; 3 — шестерня; 4 — гайка.

(двигатель M_2). Одновременно переключается световая сигнализация с «подъема» температуры на «выдержку».

Конструктивно задатчик и электронный усилитель расположены в одном корпусе (рис. 15-27). Этому узлу установки присвоено наименование: электронный блок-задатчик, модель вторая.

При создании различных типов программных задающих устройств следует стремиться к взаимозаменяемости задатчиков. Это требование может быть выполнено при хорошем качестве потенциометров. Однако этого еще недостаточно. Чтобы обеспечить хорошую

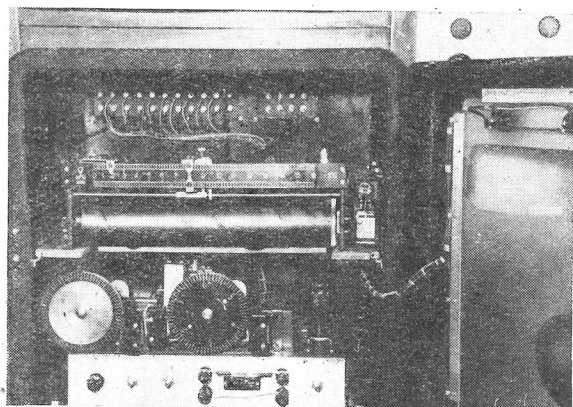


Рис. 15-27. Общий вид электронного блока-задатчика.

подгонку начала и конца шкал измерительного прибора и задатчика, целесообразно в схему сравнения добавить два переменных сопротивления R_1 и R_2 (рис. 15-28). Сопротивление R_1 будет влиять главным образом на начало шкалы, а сопротивление R_2 — на конец шкалы. После подгонки шкал оси сопротивлений R_1 и R_2 следует закрепить (в рассматриваемых схемах установки это еще не учтено).

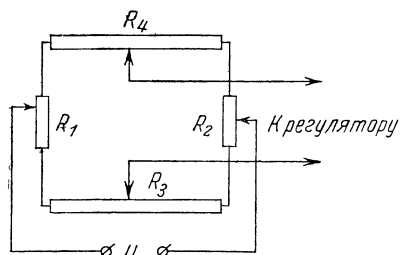


Рис. 15-28. Схема сравнения с подгоночными сопротивлениями.

ме, двумя плечами моста служат R_i лампы, а двумя другими — ее анодные нагрузки. Напряжение разбаланса этого моста подается на вторую лампу 6Н8, оба триода которой нагружены общим сопротивлением R_{12} . Таким образом, лампа работает в режиме баланса токов. Величина и полярность падения напряжения на сопротивлении R_{12} зависят от величины и фазы разбаланса схемы сравнения. При отсутствии сигнала на входе усилителя наступает баланс

В основу электронного блока-задатчика положена с некоторыми изменениями схема регулятора ВТИ типа ЭРТ-54. Принцип действия электронного блока следующий (см. рис. 15-23). Со схемы сравнения напряжение разбаланса подается на входную лампу 6Н8. Этот каскад собран по мостовой схеме.

токов и падение напряжения на сопротивлении R_{12} примерно равно нулю. К сопротивлению R_{12} подключено трехпозиционное поляризованное реле РП-5 по потенциометрической схеме, что позволяет изменять величину зоны нечувствительности.

Электронный блок снабжен гибкой обратной связью, необходимость которой обусловлена наличием тепловой инерции объекта регулирования (печи). При срабатывании реле РП-5 напряжение подается на конденсаторы обратной связи C_5 , C_6 , C_7 , которые, заряжаясь, изменяют потенциал сетки правого (по схеме) триода первой лампы. Мостовая схема электронного блока балансируется, и контакты реле РП-5 размыкаются. Конденсаторы обратной связи начинают разряжаться через цепочку R_{16} , R_{15} и R_{17} . Подбором сопротивления R_{13} и изменением положения движка потенциометра R_{15} можно регулировать в определенных пределах продолжительность импульсов и интервалов между ними.

Длительность импульсов и интервалов зависит не только от величины разбаланса, но и от скорости изменения температуры. Так, например, если в какой-то определенный момент температура в печи ниже заданной и это расхождение резко уменьшается, электронный блок, «чувствуя» производную температуры, будет вместо прибавления топлива давать импульсы на уменьшение его подачи, причем это произойдет до того, как температура в печи достигнет заданной.

На шасси электронного блока расположено моторное реле времени, на котором устанавливается необходимое время выдержки при конечной температуре обжига. По окончании выдержки это реле включает реле охлаждения P_2 и его повторитель P'_2 . При этом загорается сигнал «Охлаждение» и гаснет сигнал «Выдержка»; исполнительный механизм топливного насоса устанавливает его в положение минимальной подачи топлива. После этого выключается привод насоса и включается звуковой сигнал, извещающий обслуживающий персонал об окончании обжига.

Если в процессе обжига возникает необходимость окончить его раньше заданного времени, достаточно нажать кнопку на крышке электронного блока-здатчика. При этом реле охлаждения срабатывает, и исполнительный механизм насоса закрывает подачу топлива. Однако в данном случае автоматического отключения привода насоса и включения звукового сигнала не произойдет.

Здатчик и электронный блок легко вынимаются из корпуса благодаря штепсельным разъемам. На задней стороне корпуса имеется клеммная колодка для подключения внешней проводки.

На пульте управления (рис. 15-29) кроме электронного блока-здатчика находятся: одноточечный электронный потенциометр типа ЭПП-09 (или ЭПД-07) с смонтированным в него сопротивлением R_4 ; многоточечный потенциометр типа ЭПП-09 для контроля температуры по всему объему горна; коммутационное устройство для подключения термопар к любому прибору; кнопки для переключения установки на автоматическое или дистанционное регулирование и для изменения подачи топлива при дистанционном управ-

лении; выключатель, разрешающий включение топливного насоса; световая сигнальная арматура; общий выключатель установки.

Одноточечный электронный потенциометр типа ЭПП-09 — это показывающий и записывающий прибор. К нему подключается одна из термопар печи, по которой производится автоматическое регулирование температуры. Прибор ЭПП-09 связан со схемой регулирования при помощи сопротивления R_4 , являющегося частью схемы сравнения.

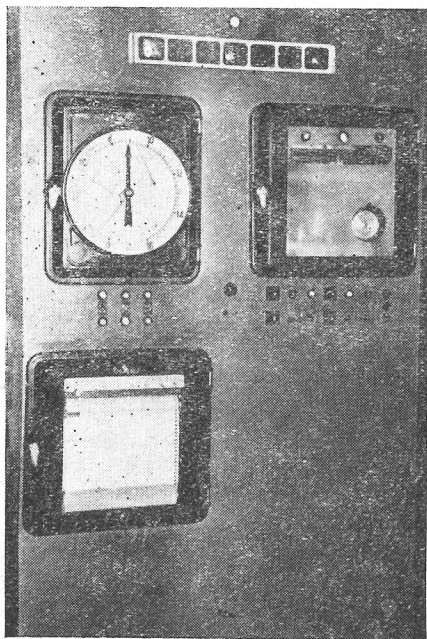


Рис. 15-29. Пульт управления установки типа ПРТП-57.

Остальные термопары подключены к многоточечному электронному потенциометру типа ЭПП-09, который служит исключительно для контроля температуры по всему объему горна.

Коммутационное устройство, расположенное на пульте, позволяет присоединить какую угодно термопару к любому прибору ЭПП-09; причем входные клеммы термопары, подключенной к одноточечному прибору, у многоточечного автоматически закорачиваются, и замера температуры на нем данной термопарой не производится. Рядом с переключателями находятся сигнальные лампы, указывающие, какая термопара подключена к прибору.

Для включения установки на автоматическое или дистанционное управление предназначены соответствующие кнопки. При нажатии кнопки «Автомат» реле P_5 срабатывает и блокируется.

Реле P_5 при срабатывании замыкает цепь реле P_3 и P_4 реверса исполнительного механизма, которые заблокированы между собой, что исключает возможность их одновременного срабатывания. При нажатии кнопки «Дистанционное управление», работающей на размыкание, реле P_5 отпадает, благодаря чему к реле реверса подключаются кнопки дистанционного управления, а реле электронного блока отключается. При подаче напряжения на установку реле P_5 всегда находится в положении «Дистанционное управление».

Привод топливного насоса переменной производительности включается при помощи магнитного пускателя, который расположен вблизи насоса. Питание катушки пускателя осуществляется с пульта

управления через реле времени и выключатель B_2 , который разрешает включение насоса. Таким образом, пустить привод насоса кнопкой «Пуск» можно только при включенном пульте, замкнутом выключателе B_2 и взведенном реле времени. Остановить насос можно как с пульта управления, так и посредством кнопки «Стоп» пускателя. При работающем насосе на пульте управления горит сигнальная лампа.

Световая сигнализация («Подъем температуры», «Выдержка», «Охлаждение», «Автомат» и «Дистанционное управление») выполнена в виде разноцветного светового табло, расположенного в верхней части пульта управления над приборами. Около кнопок дистанционного управления располагаются сигнальные лампы «Минимальная подача топлива» (около кнопки «Уменьшение подачи топлива») и «Максимальная подача топлива» (около кнопки «Увеличение подачи топлива»). Они загораются при достижении исполнительным механизмом соответствующего конечного выключателя. Этими же конечными выключателями размыкаются цепи питания реле реверса (P_3 или P_4). На электронном блоке-задатчике расположены три сигнальные лампы: «Уменьшение подачи топлива», «Режим» и «Увеличение подачи топлива», по которым контролируется работа электронного регулятора. Включение соответствующей лампы производится через контакты реле типа РПН, расположенные на электронном блоке.

Для пуска установки в эксплуатацию на задатчике устанавливается необходимая программа изменения температуры во времени и ее конечное значение. Длительность выдержки при конечной температуре обжига задается реле времени. Одна из термопар подключается к одноконтурному прибору ЭПП-09, остальные — к многоконтурному. Печь разжигается обычным образом. После прогрева топок и подъема температуры до $150\text{—}250^\circ\text{C}$ нижняя указывающая стрелка задатчика устанавливается на эту температуру и установка переводится на автоматическое ведение обжига при помощи соответствующей кнопки.

Основные технические данные установки типа ПРТП-57 следующие:

Пределы регулирования температуры *	150—1450 °C
Скорость подъема температуры	0—500 °C в час
Точность повторения одной и той же программы изменения температуры	±5 °C
Напряжение питания установки:	
пульта	однофазное, 220 в
насоса	трехфазное, 380/220 в
Потребляемая установкой мощность не превышает	1,5 квт

Установка типа ПРТП-57 имеет три модификации по количеству топок в печи: ПРТП-57, ПРТП-4-57 и ПРТП-6-57.

* При наличии соответствующих печей и термопар верхний предел регулирования может быть повышен.

15-6. УСТАНОВКА ПРОГРАММНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В КАМЕРНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕЧАХ *

Автоматическая установка типа ПРЭП (программный регулятор электрических печей) выполняет следующие операции: производит подъем температуры в печи по заданной программе до заранее установленного значения и поддерживает эту температуру в течение необходимого времени, после чего снижает температуру в печи по заданной программе.

По окончании процесса регулятор автоматически устанавливается в положение, соответствующее минимальной мощности, печь

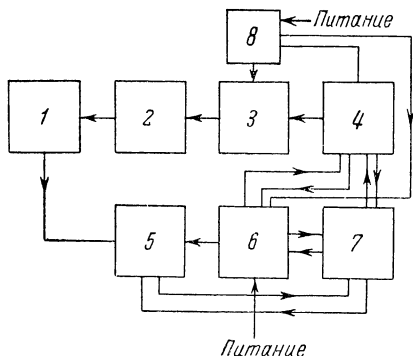


Рис. 15-31. Блок-схема установки типа ПРЭП.

1 — электрическая печь; 2 — печной автотрансформатор; 3 — блок дросселей; 4 — тиратронный блок; 5 — электронный потенциометр типа ЭПП-09; 6 — пульт управления; 7 — электронный блок с задатчиком; 8 — магнитный пускатель. Жирными линиями показаны силовые, а тонкими — цепи управления.

отключается, и звуковой сигнал оповещает об окончании обжига. Установка допускает дистанционное ведение обжига при помощи соответствующих кнопок на пульте управления. Работа установки контролируется записью температуры на приборе типа ЭПП-09.

В качестве задающего и управляющего органа установки типа ПРЭП используется электронный блок с задатчиком.

Описываемая установка ПРЭП аналогична установке типа ПРТП и отличается от нее лишь исполнительным органом.

На рис. 15-30 (вклейка) показана принципиальная схема, а на рис. 15-31 блок-схема установки, предназначенной для программ-

ного регулирования температуры в электрических печах.

Объектом регулирования установки типа ПРТП является пламенная печь, а установки типа ПРЭП — электрическая. В первом случае исполнительный механизм управляет топливным насосом, а во втором он воздействует на управляющий выпрямитель.

В качестве управляющего выпрямителя, питающего обмотки подмагничивания дросселей насыщения, применяется тиратронная схема. Принцип действия ее заключается в следующем. Обмотки подмагничивания дросселей всех трех фаз, подключенные последовательно между собой и с первым тиратроном L_3 , регулируются фазосдвигающей цепочкой R_2 , R'_2 и C_{11} путем изменения величины переменного сопротивления R_2 , связанного через редуктор с исполнительным двигателем M_3 (рис. 15-32). Чем меньше сопротивление

* В разработке принимали участие А. А. Киреев, Р. Я. Клименский, А. А. Куликов, Е. И. Рокицкий, М. И. Хромов.

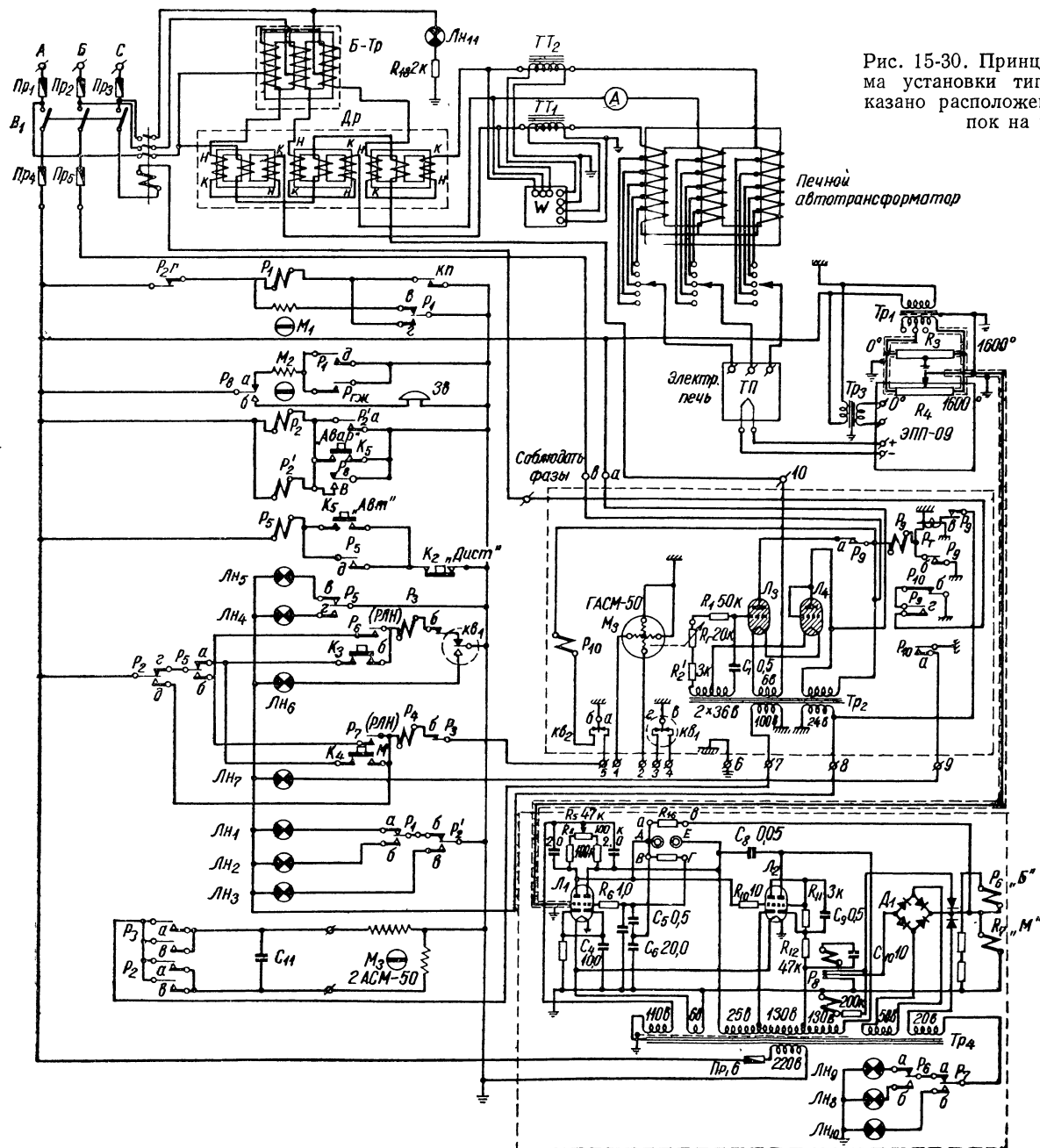
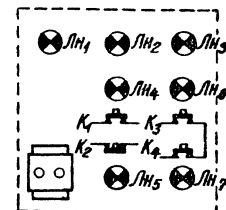


Рис. 15-30. Принципиальная электрическая схема установки типа ПРЭП. В правом углу показано расположение сигнальных ламп и кнопок на пульте управления.



($R_2 + R'_2$), тем раньше зажигается тиратрон в положительный полупериод и тем больше выпрямленный ток.

Из-за довольно высокой индуктивности дросселя насыщения необходимо ставить обратный вентиль \mathcal{L}_4 , который гасит дугу в тиратроне \mathcal{L}_3 в отрицательный полупериод. Высокое напряжение тиратронов включается только после разогрева катодов (примерно через 1 мин) при помощи термореле P_t и реле P_9 . Через нормально разомкнутые контакты реле P_9 производится питание катушки магнитного пускателя. Это позволяет во время отключения силовой сети не выключать установку, так как при подаче электроэнергии магнитный пускатель не включается до тех пор, пока не сработает термореле P_t . Вследствие большого разброса времени срабатыва-

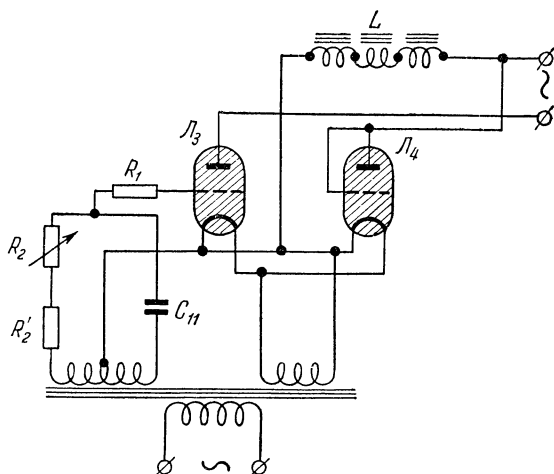


Рис. 15-32. Электрическая схема тиратронного выпрямителя.

ния термореле одного и того же типа одновременного включения установок практически не произойдет.

Механизм тиратронного блока снабжен двумя концевыми выключателями: на полное отключение и на максимальную мощность печи. На пульте управления имеется световая сигнализация.

Как указывалось выше, в зависимости от сдвига фазы напряжения на сетке тиратрона \mathcal{L}_3 изменяется и выпрямленное напряжение, а следовательно, и ток в обмотках управления дросселей насыщения, что влияет на их реактивное сопротивление. Так как дроссели включаются последовательно с печным автотрансформатором, то напряжение на нем будет изменяться в зависимости от величины тока управления, а значит, будет меняться и мощность печи, однако напряжение на печном автотрансформаторе зависит не только от реактивного сопротивления дросселя, но и от сопротивления печи, приведенного к первичной обмотке автотрансформатора. При слишком большом приведенном сопротивлении будет уменьшен

диапазон регулирования, ввиду того, что начальная мощность печи увеличивается, а конечная — уменьшается и может оказаться ниже номинальной. Слишком малое приведенное сопротивление вызывает излишнее увеличение тока, потери в установке (особенно в дросселях) и, следовательно, ее перегрев.

Оптимальным будет такое сопротивление, при котором обеспечивается наибольшая мощность печи, превышающая номинальную примерно на 10%. Для удобства подбора приведенного сопротивления печи (ступени автотрансформатора) установка снабжена амперметром и трехфазным ваттметром. Ступенчатый автотрансформатор нужен только в случае, когда в качестве нагревателей применяются силитовые или карборундовые стержни, которые в процессе эксплуатации значительно изменяют свое сопротивление.

Вследствие того, что напряжение после дросселя (при насыщении сердечника его) примерно на 10% меньше напряжения сети, то для наиболее полного использования силитовых нагревателей лучше применять специальный трансформатор либо ставить вольтодобавочный трансформатор ($B-T_p$). Опыт эксплуатации показал более высокую стойкость стержней при непрерывном регулировании по сравнению с двухпозиционным, что позволяет достаточно полно использовать нагреватели и без вольтодобавочного трансформатора. Кроме того, прежде чем перегорят стержни, их сопротивление будет изменяться настолько неодинаково, что произойдет недопустимый перепад температуры по объему печи.

В установке применяется трехфазный автотрансформатор соответствующей мощности на первичное напряжение 3×340 с десятью отводами на 85, 100, 118, 140, 150, 163, 181, 194, 212 и 238 в.

Можно использовать и обычный автотрансформатор той же мощности на трехфазное напряжение 3×380 , при этом желательно применять вольтодобавочный трансформатор, повышающий напряжение примерно на 40 в.

На пульте управления расположены общий выключатель установки B_1 , четыре кнопки управления, восемь сигнальных ламп, амперметр и ваттметр. При помощи кнопок K_1 и K_2 установка переводится на автоматическое или дистанционное ведение обжига. В последнем случае кнопками K_3 и K_4 производится увеличение или уменьшение мощности печи.

Сигнальные лампы на пульте управления имеют следующие значения: $ЛН_1$ — подъем температуры по программе; $ЛН_2$ — выдержка при конечной температуре; $ЛН_3$ — обжиг кончился, печь охлаждается; $ЛН_4$ — установка включена на автоматическое ведение обжига; $ЛН_5$ — установка включена на дистанционное ведение обжига; $ЛН_6$ — на печь подается максимальная мощность при данной ступени печного автотрансформатора; $ЛН_7$ — печь отключена полностью; $ЛН_{11}$ — печь находится под напряжением.

Сигнальные лампы $ЛН_8$, $ЛН_9$ и $ЛН_{10}$ расположены на электронном блоке-задатчике; по ним контролируется нормальная работа электронного блока и всей установки при автоматическом ведении обжига.

Основные технические данные установки типа ПРЭП следующие:

Пределы регулирования температуры *	50—1500 °С
Скорость подъема температуры	0—500 °С в час
Точность повторения одной и той же программы изменения температуры	±5 °С
Напряжение питания установки	трехфазное, 380 в
Потребляемая мощность установки (без печи) не превышает	1 кВт

Конструктивно установка выполняется в виде узлов, которые помещаются в общем шкафу. Внизу, на лицевой панели находится электронный блок с задатчиком, смонтированный в корпусе от прибора ЭПП-09.

Установка типа ПРЭП имеет три модификации: ПРЭП-9, ПРЭП-25 и ПРЭП-37 соответственно для электрических печей мощностью 9, 25 и 37 *квт*. Принципиальная схема для всех модификаций общая. Различия состоят лишь в следующем: печной автотрансформатор у ПРЭП-9 и ПРЭП-25 размещается в общем шкафу, а у ПРЭП-37, из-за больших размеров, выносится за пределы шкафа; измерительные приборы (амперметр и ваттметр) рассчитаны на определенные ток и мощность, дроссели насыщения — на соответствующую мощность.

Обслуживание установки не представляет затруднений для персонала средней квалификации, имеющего опыт эксплуатации электрических печей. Особенного контроля за ее работой не требуется. Оператору необходимо только задать программу и включить ту позицию автотрансформатора, на которой работает данная печь.

Порядок включения ПРЭП такой: барабан с заданной программой вставляется в задатчик; начальная температура на задатчике обычно устанавливается на 10—20°С ниже, чем температура в печи в момент ее включения. Верхняя передвижная стрелка закрепляется против деления шкалы, соответствующего конечной температуре. Продолжительность выдержки устанавливается реле времени.

Выбор ступени печного автотрансформатора осуществляется таким образом. При установке нового комплекта силитовых стержней печь работает на первой ступени. Переход на последующие ступени производится тогда, когда при обжиге зажигается сигнальная лампа «Максимальная мощность». При дальнейших обжигах печь включается с самого начала на ту ступень, при которой закончился предыдущий обжиг. Переводя работающую печь на следующую ступень автотрансформатора, необходимо предварительно с помощью дистанционного управления уменьшить ее мощность примерно наполовину, чтобы не произошло резкого толчка тока при включении печи.

Установка типа ПРЭП после включения всегда находится в положении «Дистанционное управление». Для перевода ее на «Авто-

* При наличии соответствующих печей и термопар верхний предел регулирования может быть повышен.

матическое управление» надо, прогреть установку (1—2 мин), нажать кнопку «Автомат». В дальнейшем, вплоть до выключения печи, программа выполняется автоматически.

Электронные пирометрические приборы обладают рядом достоинств по сравнению с электромеханическими. Однако наряду с преимуществами этих приборов выявились и некоторые их недостатки. Наиболее существенный из них — высокая чувствительность к различного рода электрическим помехам. Особенно сказывается влияние таких помех на работе приборов с термопарами в керамических чехлах, расположенных в камере высокотемпературных электрических печей. В этом случае приборы при

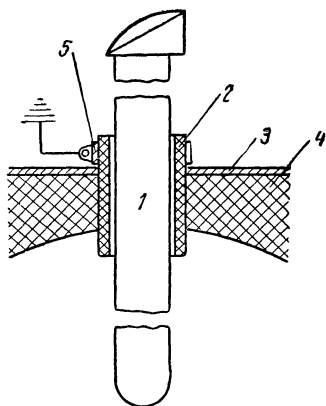


Рис. 15-33. Защита термопары от токов утечки.

1 — чехол термопары; 2 — силиновый экран; 3 — кожух печи; 4 — футеровка; 5 — заземляющий хомут.

высоких температурах в печах, как правило, дают неверные, неустойчивые показания или совсем перестают работать. К помехам, нарушающим нормальную работу электронных пирометрических приборов, могут быть отнесены: радиопомехи в виде напряжения в ч. и у. в. ч. на клеммах прибора. Они наводятся от близко расположенных генераторов и принимаются термопарой, а при высоких температурах также ее чехлом и футеровкой печи, резко повышающих при нагреве свою проводимость.

Указанные радиопомехи могут быть относительно легко подавлены конденсатором, подключенным к выходным клеммам прибора. Импульсные помехи от магнитных пускателей и другой коммутационной аппаратуры, которые также представляют высокочастотные колебания, легко подавляются тем же конденсатором.

Помимо указанных, наблюдаются еще помехи с частотой сети. При работе печи на клеммах прибора относительно земли и между клеммами при достижении высокой температуры (свыше 1000°C) возникают значительные напряжения. Они вызываются утечкой тока с нагревательных элементов по нагретой футеровке, в результате чего в месте соприкосновения чехла термопары с футеровкой печи возникает напряжение относительно земли. Это напряжение через нагретый керамический чехол попадает в цепь термопары и далее в измерительную схему прибора. Так как с нагревом печи проводимость керамики резко увеличивается, то и помехи эти при температуре выше 1000°C настолько возрастают, что электронные приборы совсем перестают работать.

Ввиду того, что уровень помех с частотой сети весьма высок, сопротивление измерительных цепей сравнительно невелико, а сами

измерительные схемы несимметричны относительно земли, — попытки надежного подавления помех при помощи конденсаторов оказываются безуспешными. К удовлетворительным результатам не привело также и применение различных заградительных фильтров.

Наиболее эффективным способом защиты электронных пирометрических приборов от помех с частотой сети является применение проводящего заземленного экрана, помещенного между чехлом термопары и футеровкой. Так как экран заземлен, то токи утечки через него отводятся в землю, а футеровка в месте установки термопары приобретает практически нулевой потенциал.

Экран представляет собой трубку, проходящую через кожух печи и футеровку (рис. 15-33). Выступающий наружу конец трубки заземляется. Материал экрана должен иметь малое электрическое сопротивление и высокую термостойкость, а также не вступать в реакцию с футеровкой и чехлом термопары. Этим требованиям удовлетворяет, например, силит или иные проводящие керамические материалы.

ЧАСТЬ ПЯТАЯ

ОБРАБОТКА ОБОЖЖЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАДИОКЕРАМИКИ

ГЛАВА ШЕСТНАДЦАТАЯ

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ОБОЖЖЕННЫХ РАДИОКЕРАМИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ШЛИФОВАНИЕМ

16-1. ШЛИФОВАНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ РАДИОКЕРАМИКИ

Современная радиотехника предъявляет весьма высокие требования к керамическим деталям в отношении точности их формы, соблюдения геометрических размеров и чистоты поверхности. Это вызвано непосредственным влиянием указанных факторов на электрические характеристики деталей и, кроме того, необходимостью во многих случаях сопрягать керамические детали с металлическими деталями и узлами, точность обработки которых соответствует примерно 2—3-му классу.

Существующие в настоящее время методы и технология изготовления радиокерамических деталей не всегда обеспечивают достижение необходимой точности без механической обработки.

Механическая обработка деталей из обожженной керамики, обладающей высокой твердостью и абразивностью, очень затруднительна, и наиболее эффективным способом обработки их является шлифование. Оно может производиться сыпучим абразивным порошком, или, как его называют, *с в о б о д н ы м а б р а з и в о м*, и *с в я з а н н ы м а б р а з и в о м*, т. е. абразивным инструментом.

Для некоторых видов обработки деталей из весьма твердых материалов, в том числе керамических, в последние годы нашли применение методы с использованием *у л ь т р а з в у к а*. В отдельных случаях с помощью ультразвука производится шлифование плоских и цилиндрических деталей. Однако при значительной практической ценности ультразвуковой обработки для получения фасонных и цилиндрических отверстий небольших размеров и резки тонких пластин этот метод пока не может заменить в радиокерамическом производстве обработку шлифованием абразивными инструментами из-за малой производительности и большой энергоемкости.

В машиностроении шлифование абразивными инструментами (кругами, брусками, сегментами) заняло весьма прочное место как один из основных методов чистовой обработки металлов. Припуски при шлифовании металлов составляют обычно 0,1—0,4 мм. В отличие от обработки металлов, в радиокерамическом производстве шлифованием осуществляется как чистовая, так и черновая обработка. Припуски на обработку составляют в среднем 0,5—1 мм для мелких деталей и 1—3 мм, а в некоторых случаях и более — для крупных.

В результате улучшения технологических условий подготовки исходных материалов для радиокерамики, методов оформления и условий обжига можно ожидать некоторого уменьшения припусков, однако не вызывает сомнения, что и в этом случае порядок их величин будет примерно тот же.

Шлифование в машиностроении начало бурно развиваться за последние 35—40 лет в связи с возникновением массового производства и возросшими требованиями к деталям по взаимозаменяемости, точности и износоустойчивости. Однако, несмотря на значительный производственный опыт, накопленный за эти годы, и большое количество специальных исследовательских работ по обработке металлов, уровень исследований в области шлифования отстает от нужд промышленности и от уровня исследования других методов обработки металлов резанием. Очевидно, что основной причиной этого является сложность процесса шлифования, имеющего свои специфические особенности, отличающие его от процесса резания металлическими инструментами с определенной геометрией.

Еще худшее положение сложилось в области шлифования радиокерамики, особенно абразивным инструментом. Здесь до последнего времени не имеется достаточного количества теоретических исследований и научно обоснованных экспериментальных работ. Появившиеся в отечественной и иностранной литературе сведения о шлифовании керамики базируются главным образом на некотором производственном опыте либо на небольшом количестве экспериментальных работ, результаты которых не дают возможности сделать какие-либо обобщения.

В то же время в последние годы в результате бурного развития радиотехники и электроники наряду с повышением требований к качеству радиодеталей значительно увеличился объем их производства. Потребность в отдельных видах деталей стала исчисляться миллионами штук в месяц. Помимо этого, все увеличивается количество различных керамических материалов, находящихся в производстве. Если еще шесть-семь лет тому назад обработке шлифованием подвергались детали всего из нескольких материалов, то сейчас они исчисляются десятками. Кроме того, условия обработки деталей из различных керамических материалов или даже из одних и тех же материалов, но оформленных различными методами (протяжка, прессование, литье), значительно отличаются. Возникла насущная необходимость серьезного изучения процессов шлифования радио-

керамики, и в первую очередь наиболее сложных и не изученных процессов обработки — абразивными инструментами.

Несколько лучшее положение сложилось в области исследований обработки свободным абразивом. Это объясняется тем, что результаты многолетних работ чл.-корр. АН СССР Н. Н. Качалова и его учеников по исследованию шлифования листового стекла свободным абразивом представляют большую ценность не только для производства стекла, но и для обработки других хрупких материалов, в том числе для радиокерамики.

Из опубликованных работ по установлению влияния свойств металлических сплавов, стекол и других материалов на обработку их резанием значительный интерес представляют исследования Н. И. Волского по обрабатываемости металлов шлифованием, в которых влияние механических свойств металлов на процесс их чернового и чистового шлифования рассматривалось с учетом химического состава и структуры металлов. Н. И. Волский обращает внимание на то, что мало выраженная в некоторых случаях связь между механическими свойствами металлов и критериями оценки их шлифования не должна послужить причиной отказа от поисков этих связей. Необходимо рассматривать эти связи одновременно с физико-химическими явлениями и максимально приблизить сами методы механических испытаний к тем условиям, которые присущи процессу шлифования. Это, безусловно, верно и для других материалов и, в частности, для керамических.

Ф. К. Алейников в своей работе по исследованию некоторых физико-механических свойств (микротвердости, микропрочности на отрыв, модуля Юнга, модуля сдвига, коэффициента относительной шлифуемости и др.) различных стекол, а также горного хрусталя, рубина и мрамора — установил ряд зависимостей между этими свойствами и процессами шлифования данных материалов свободным абразивом.

Аналогичная работа выполнена Н. Н. Качаловым и Л. Ф. Григорьевой по исследованию зависимости процесса шлифования свободным абразивом германия, кремния, кварца и корунда.

К сожалению, указанные и ряд других известных работ не дают возможности установить влияние физико-механических свойств на процесс обработки радиокерамических материалов шлифовальными кругами. В то же время установление связи некоторых доступных для определения в лабораториях заводов физико-механических свойств материалов с их шлифуемостью должно дать возможность быстро и точно указывать необходимые условия обработки, минуя сложные и длительные опыты, с которыми обычно связано определение оптимальных условий шлифования новых материалов.

Ниже приводятся сведения о влиянии некоторых физико-механических свойств радиокерамических материалов на процесс их шлифования (по результатам исследований последних лет), об абразивных материалах и инструменте, а также о методах, режимах и оборудовании, применяемых для шлифования в радиокерамическом производстве.

16-2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИКИ, ВЛИЯЮЩИХ НА ЕЕ ШЛИФУЕМОСТЬ

Одним из основных физико-механических свойств керамических материалов, оказывающих существенное влияние на их шлифуемость, является твердость. Большое влияние на шлифуемость оказывает также хрупкость материала. Этим утверждением не исключается возможность некоторого влияния и других физико-механических свойств на шлифуемость, например упругих постоянных, предела прочности при изгибе и др.

Твердость является характеристикой, нашедшей наибольшее использование в технике для контроля и определения свойств минералов и особенно металлов и металлических сплавов. Однако изучению связи твердости с другими свойствами радиокерамических материалов до последнего времени уделялось незаслуженно мало внимания.

Известно, что для определения твердости не существует единой физической величины, так как единица измерения твердости зависит от способа испытания. Из множества различных методов определения твердости значительный интерес представляет метод, разработанный В. Д. Кузнецовым в 1952 г. для хрупких тел — метод взаимного шлифования. Этот метод дает возможность определять относительные значения твердости или относительные значения поверхностных энергий.

Сущность указанного метода заключается в том, что два образца из различных материалов, один из которых является эталоном, с предварительно прошлифованными плоскостями, между которыми помещается абразивный порошок, прижимаются друг к другу и шлифуются в течение некоторого времени от руки. После шлифования образцы взвешиваются, и по потере веса с учетом их удельных весов (γ) определяются сошлифованные объемы материалов.

Отношение сошлифованных объемов эталона $V_{\text{эт}}$ и исследуемого материала $V_{\text{мат}}$ (за эталон обычно принимают кварцевое стекло) дает значение относительной твердости материалов, или, как принято также называть, — коэффициентом относительной шлифуемости материалов:

$$H_{\text{мат}} = \frac{V_{\text{эт}}}{V_{\text{мат}}} = \frac{G_{\text{эт}}}{G_{\text{мат}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{мат}}}{\gamma_{\text{эт}}}.$$

Нужно отметить, что В. Д. Кузнецов, рекомендуя свой метод для определения относительных значений поверхностной энергии различных материалов, считал необходимым производить шлифование сухим порошком, а не водной суспензией, так как вода для некоторых материалов является активной средой, и поэтому результаты опыта могут быть искажены. Однако, применяя этот метод для установления связи с процессами шлифования хрупких тел, кото-

рые, как правило, производят в присутствии воды, возможно также использовать водную суспензию абразива.

В описанных ниже опытах по определению коэффициентов относительной шлифуемости радиокерамики применялся сухой абразивный порошок и водная суспензия абразива. Последняя использовалась с целью получения сравнительных данных. Для этого были выбраны те материалы, которые одновременно подверглись опытному шлифованию абразивными кругами.

Следует обратить внимание на то, что, по данным В. Д. Кузнецова, на коэффициент относительной шлифуемости не влияет ни давление, при котором производится опыт, ни крупность и природа абразива. Однако исследования Ф. К. Алейникова показали, что это утверждение справедливо только в том случае, если микротвердость абразивного порошка в два-три раза больше микротвердости самого твердого из шлифуемых материалов.

Как видно из изложенного, для определения относительной твердости по методу взаимного шлифования не требуется никакого специального оборудования. Кроме того, этот метод представляет значительный интерес еще и тем, что деформации, которые возникают в материале во время определения твердости, подобны тем, которые возникают в процессе шлифования.

Другой метод, рекомендуемый для определения твердости и нашедший применение в работах Х. А. Ахунджянова и других авторов, заимствован из опыта абразивной промышленности — метод определения твердости абразивного инструмента с помощью пескоструйного прибора (ГОСТ 3751-47), общий вид которого представлен на рис. 16-1.

Сущность этого метода заключается в том, что с помощью индикаторного устройства (принадлежность прибора) измеряется глубина лунки, образованная на поверхности испытуемого образца под действием струи определенного объема кварцевого песка, выбрасываемого из пескоструйного прибора при постоянном давлении. Глубина лунки в миллиметрах характеризует твердость данного материала. Такой метод испытания имеет динамический характер, что важно при сравнении с показателями процесса шлифования.

Пескоструйный прибор состоит из станины 1; на ее направляющей закреплен ползун 2, к которому на пружинах прикреплена головка 3. В нижней части станины под головкой расположен подъемный стол 4 для установки испытуемой детали.

В головке размещены: резервуар 5 для песка, емкостью около 4000 см^3 , оптический индикатор 6 для измерения глубины лунки, клапан для песка и клапан подачи воздуха. Давление воздуха регулируется регулятором давления 7, с отсчетом по манометру.

Статические методы определения твердости, весьма широко распространенные в технике и особенно в металлообрабатывающей промышленности (метод Бринелля, Роквелла и др.), основаны на вдавливании в испытуемый образец того

или иного пробного тела (индентора) и на измерении диаметра или глубины лунки либо площади отпечатка, образованных под действием определенной силы.

Приборы Бринелля и Роквелла, работающие при значительных усилиях (десятки и сотни килограммов), имеют весьма ограниченное применение для хрупких материалов, так как разрушают их при испытаниях.

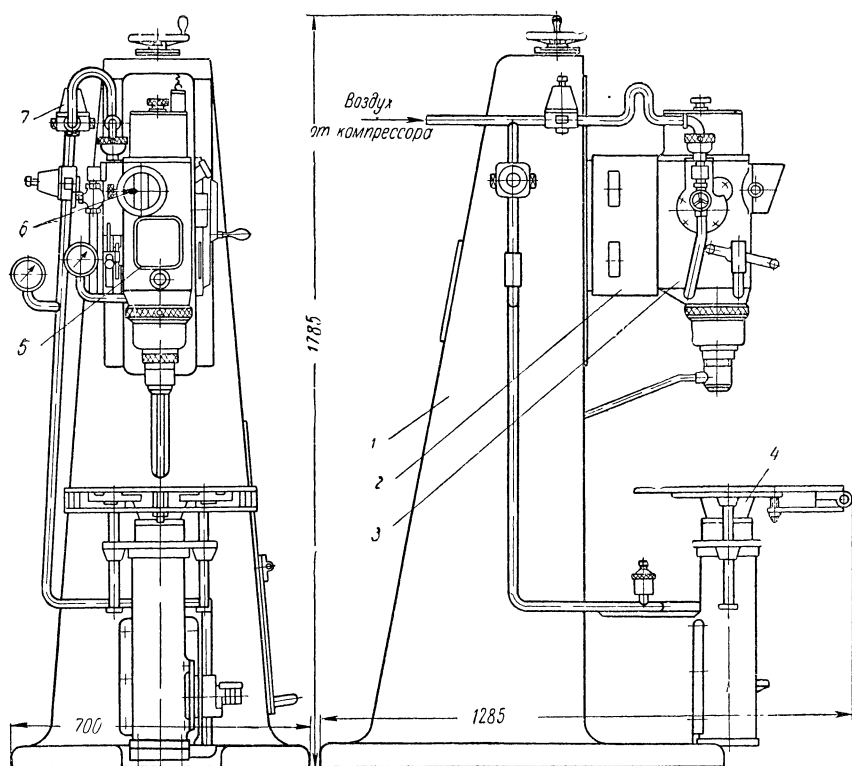


Рис. 16-1. Общий вид пескоструйного прибора.

1 — станина; 2 — ползун; 3 — головка; 4 — подъемный стол; 5 — резервуар для песка; 6 — оптический индикатор; 7 — регулятор давления воздуха.

Метод определения микротвердости, дающий возможность проводить испытания на площадках, измеряемых микронами, при сравнительно малых нагрузках (до 1 кГ), является в настоящее время наиболее надежным способом для получения точных результатов измерения твердости таких хрупких тел, как стекла и эмали.

Широко используется этот метод для определения твердости абразивных материалов. Однако применительно к радиокерамическим материалам, представляющим собой неоднородные, много-

фазные пористые тела, такие опыты не увенчались успехом: разброс результатов измерений оказался большим (30—50%). Например, у рутиловой керамики Т-80 микротвердость получилась в пределах 890—1350 кг/мм².

Трудность точного определения микротвердости многофазных хрупких материалов также отмечалась в работах Д. Б. Гогоберидзе, Т. П. Капустиной, Ф. К. Алейникова и зарубежных авторов.

При измерении твердости на приборе Роквелла с использованием алмазного конуса некоторые материалы (в том числе высокоглиноземистые) не разрушались. Так как при этом в зону отпечатка конуса попадало большое количество различных фаз, удалось с определенным приближением установить агрегатную твердость этих материалов, т. е. получить усредненную величину их твердости, как в случае исследования материалов по методу взаимного шлифования и на пескоструйном приборе.

Следует отметить, что использование инденторов в виде стальных шариков нецелесообразно, так как их поверхности быстро деформируются, что значительно искажает результаты испытаний.

Как известно, сравнение различных материалов для установления зависимости их шлифуемости от твердости возможно только при условии, что эти материалы незначительно отличаются между собой по состоянию хрупкости. Различное состояние хрупкости материалов является причиной разного вида деформаций их при резании.

Микротвердость стали, например, равна микротвердости стекла, однако шлифуемость стекла в десятки раз больше, чем стали. При шлифовании стали вслед за упругой деформацией отдельных ее частиц происходит пластическое отделение их от основной части материала. При шлифовании стекла, как и других хрупких материалов, отрыв частиц происходит вслед за упругими деформациями, минуя пластические, т. е. происходит хрупкое разрушение материала. Различный характер разрушения частиц материала приводит к совершенно иным показателям процесса шлифования.

Обычно для характеристики состояния хрупкости исследуемых материалов определяется разработанный Г. В. Ужиком критерий хрупкости, или пластичности (χ), т. е. отношение сопротивления сдвигу (σ) к сопротивлению на отрыв (σ_p):

$$\chi = \frac{\sigma}{\sigma_p}.$$

Этот критерий позволяет отличить хрупкое состояние ($\chi > 1$) материалов от пластического ($\chi < 1$). Кроме того, он разрешает количественно определить степень хрупкости материалов.

Радиокерамические материалы относятся к группе хрупких материалов ($\chi > 1$), и их шлифование сопровождается хрупким разрушением. Однако различные виды этих материалов значительно отличаются по степени хрупкости, что так же, как и твердость, весьма сказывается на технологических показателях шлифования. Повышенная хрупкость материалов приводит к сколам при их обработке,

что заставляет уменьшать величины подач и ограничивает номенклатуру кругов, пригодных для их шлифования. Оценка шлифуемости материалов только по их твердости недостаточна, так как часто приводит к неправильным результатам.

Н. К. Дертев предложил метод и формулу для определения критерия хрупкости, нашедших широкое применение в целом ряде работ по исследованию стекла и других материалов. По этому методу, используя прибор для измерения микротвердости, вначале измеряют диагональ отпечатка, а затем длину трещин, идущих от углов отпечатка и определяющих величину напряжений в микрообъеме хрупкого материала при его разрушении. Формула имеет следующий вид:

$$\chi = 0,61 \left(4 + \frac{l^2}{d^2} \right) \frac{1 - 2\mu}{1 + 2\mu},$$

где l — длина трещин, $мк$;

d — длина диагонали отпечатка, $мк$;

μ — коэффициент Пуассона.

Известен другой метод определения хрупкости также с использованием прибора для измерения микротвердости, описанный Н. Ю. Икорниковой. Для характеристики хрупкости образца производят несколько десятков отпечатков при разных нагрузках и устанавливают зависимость числа отпечатков с трещинами от нагрузки. С помощью этого метода можно получить сравнительную оценку хрупкости разных образцов материалов, однако он, так же как и метод Дертева, основанный на использовании прибора типа ПМТ, не дал положительных результатов при определении хрупкости керамических материалов. Эти методы следует применять в основном для однородных хрупких материалов.

Для приближенной сравнительной оценки хрупкости неоднородных хрупких материалов нами был предложен метод, основанный на использовании прибора типа Роквелла. Сущность одного из вариантов метода заключается в установлении максимальной нагрузки для испытуемого материала, при которой вдавливание алмазного конуса в образец проходит плавно. О плавности можно судить по равномерности движения стрелки индикатора прибора. * Для осуществления этого варианта прибор необходимо оснастить дополнительными грузами для получения усилий на конус от 30 до 150 $кг$ через 2,5—5 $кг$.

Сравнительную хрупкость материалов можно оценить также по минимальному времени, необходимому для плавного проникновения конуса в образец при определенной для данной группы испытуемых материалов нагрузке. При очень медленном опускании

* Кроме того, объективным показателем плавности внедрения может служить просмотр отпечатков под микроскопом, так как при плавном внедрении образовавшаяся лунка по форме соответствует алмазному конусу прибора.

конус углубляется даже в весьма хрупкий материал без скачков. Для этого варианта прибор следует оснастить дополнительным устройством либо в виде гидравлического тормоза с регулируемым размером проходного отверстия, либо в виде кулачкового механизма с регулируемым числом оборотов кулачка, управляющего опусканием рычага с грузом.

16-3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТВЕРДОСТИ И ХРУПКОСТИ РАДИОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Твердость — по методу взаимного шлифования, на пескоструйном приборе и на приборе Роквелла — определена у материалов всех классов и групп (ГОСТ 5458-57), за исключением керамики для внутриламповой изоляции. Для определения хрупкости использовался прибор Роквелла. Опыты производились на образцах материалов в виде плоско-параллельных дисков диаметром от 25 до 50 мм и толщиной 10—15 мм. Из нескольких материалов (ультрафарфор УФ-46 и стеатит Б-17) были изготовлены образцы в двух видах оформления, каждый из которых имеет широкое применение в промышленности.

Плоскости образцов были предварительно прошлифованы, а на образцах, подготовленных для определения твердости по методу взаимного шлифования, была дополнительно снята фаска ($2 \times 45^\circ$).

Определение относительной твердости методом взаимного шлифования

При определении относительной твердости материалов методом взаимного шлифования эталоном служило кварцевое стекло, из которого были изготовлены образцы размером $30 \times 25 \times 20$ мм. Их микротвердость, измерявшаяся на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 Г, была равна 835 кг/мм^2 ; глубина лунки, образованной посредством пескоструйного прибора при давлении 1,5 ат, составляла 1,4 мм.

Шлифование производилось вручную, эксцентричным перемещением одного образца относительно другого — неподвижного; при этом подсыпался сухой порошок карбида кремния зернистостью 10 (К310) — зернистость по ГОСТ 3647-59.

Для шлифования нескольких материалов применялась также водная суспензия абразива. К таким материалам относились: УФ-46, Б-17 (прессованный и литой), Т-150 и Т-1600. С образцами одного и того же материала было произведено от шести до девяти опытов.

Все образцы перед опытом и после него промывались и доводились сушкой до постоянного веса с точностью до 0,1 мг (вес образцов измерялся на аналитических весах). При каждом опыте с образцов сошлифовывалось не менее 100 мг материала.

Из опытов были определены отношения масс материалов, сошлифованных с исследуемого образца и с образца из кварцевого стекла.

Удельные веса образцов из исследуемого материала и кварцевого стекла определялись путем их взвешивания на воздухе и в воде. На основе этих данных высчитывалась относительная твердость исследуемого материала ($H_{\text{мат}}$).

Для установления по методу взаимного шлифования относительной твердости нового, еще не исследованного материала и определения его места в ряду исследованных материалов не обязательно брать в качестве эталона кварцевое стекло. Эталоном может служить и другой материал, твердость которого относительно кварцевого стекла известна. В этом случае относительная твердость исследуемого материала будет равна:

$$H_{\text{мат}} = \frac{V_{\text{эт}}}{V_{\text{мат}}} H_{\text{эт}}.$$

Определение относительной твердости на пескоструйном приборе

Опыты проводились на пескоструйном приборе типа ТФ-21 московского инструментального завода «Калибр». Описание прибора приведено выше в § 16-2.

Твердость испытуемых материалов определялась по глубине лунки, образованной струей кварцевого песка при следующих условиях:

- а) давление воздуха в воздушной камере $p = 1,5 \text{ кг/см}^2$;
- б) кварцевый песок сухой, зернистостью 24—30 по ГОСТ 3647-47;
- в) объем рабочей порции песка $V = 28 \text{ см}^3$;
- г) прибор перед опытом проверялся на листовом зеркальном стекле.

Глубина лунки на стекле была в пределах $2,13 \pm 0,05 \text{ мм}$.

Из каждого материала готовилось два-три образца. Величина относительной твердости определялась как отношение глубины лунки в кварцевом стекле ($h_{\text{ст}} = 1,4 \text{ мм}$) к глубине лунки испытуемого материала:

$$H''_{\text{мат}} = \frac{h_{\text{ст}}}{h_{\text{мат}}}.$$

Значения твердости представляют среднюю величину измерения не менее десяти лунок для каждого материала.

Определение твердости на приборе Роквелла

Опыты были произведены на приборе Роквелла московского завода «Манометр». Из каждого испытуемого материала изготовлялось не менее двух образцов, и твердость определялась при давлениях на алмазный конус в 60, 100 и 150 кг (по черной шкале). Замеры производились не менее чем в восьми точках с обеих сторон образца, затем высчитывались средние величины твердости для образца и материала.

Твердость, хрупкость и оценка шлифуюмости радиокерамических материалов Таблица 16-1

Материал	Способ оформления	Удельный вес $\gamma, \text{г/см}^3$	Относительная твердость по методу взаимного шлифования (сухой порошок) $H_{\text{мат}}$	Обратная величина твердости по песко-струйному прибору (глубина лунок h , мм)	Относительная твердость по песко-струйному прибору $H_{\text{мат}}$	Твердость по Роквеллу H_R			Наибольшая нагрузка на алмазный конус прибора, кгс	Повреждения, характерные для материала	Оценка шлифуюмости материала абразивными кругами
						Твердость по Роквеллу H_R					
						Алмазный конус под нагрузкой					
						150 кг	100 кг	60 кг			
УФ-46	Протяжка	3,3	8,96	0,03	46,5	62	74	83	150	Плохо	Не вполне удовлетворительно
УФ-53	Прессование	3,16	7,2	0,05	28	57 ¹⁾	72	80	130	То же	
УФ-46	»	3,26	5,03	0,11	12,7	57	72	82	150	»	
КМ-1	Протяжка	3,0	4,53	0,22	6,4	52 ¹⁾	68	81	130	Не вполне удовлетворительно	
С-55	Прессование	2,9	4,35	0,22	6,4	52	67	78	150	Удовлетворительно	
Б-17	»	2,99	4,12	0,23	6,1	49	66	73	150	То же	
Станатный	»	4,88	3,13	0,32	4,37	—	—	72 ²⁾	50	Не вполне удовлетворительно	
Т-80	»	3,86	2,76	0,35	4,0	—	—	70 ²⁾	45	То же	
Б-17	Горячее литье	2,96	2,56	0,36	3,89	40 ¹⁾	55	66	105	Удовлетворительно	
Т-150	Прессование	3,94	2,39	0,42	3,33	—	—	66 ²⁾	45	Не вполне удовлетворительно	
Б-17(56)	»	2,83	2,21	0,43	3,26	20	40	60	150	Удовлетворительно	
Титано-циркониевый	»	4,58	1,95	0,55	2,55	—	—	70 ¹⁾	55	То же	
Т-20	»	4,01	1,93	0,61	2,29	—	51 ²⁾	71	90	То же	
Л35	Протяжка	2,34	1,70	0,77	1,82	—	—	—	30	То же	
ЦМ-3	Прессование	3,16	1,65	0,85	1,65	—	—	74 ¹⁾	55	»	
Ш-57	Протяжка	2,46	1,52	0,98	1,43	—	—	—	30	»	
РФ	Прессование	2,57	1,24	1,32	1,06	—	—	—	30	»	
Кварцевое стекло ⁴⁾	—	2,33	1,0	1,4	1,0	—	—	—	—	—	
Т-900	Прессование	4,95	0,87	1,41	0,99	—	—	—	35	Удовлетворительно	
СМ-1	»	5,02	0,86	1,58	0,88	15 ¹⁾	30	45	140	Хорошо	
Листовое зеркальное стекло ⁴⁾	—	—	—	2,13	0,65	—	—	—	—	—	
Т-1600	Прессование	5,36	0,37	2,5	0,56	—	10	30	150	Хорошо	

Примечания: 1) При вдавлении конуса с небольшим замедлением (8—10 сек). 2) При медленном вдавлении конуса (25—40 сек). 3) По черной шкале прибора. 4) Стекла приведены для сравнения.

Относительная твердость некоторых радиокерамических материалов при шлифовании сухим порошком и водной суспензией абразива

Материал	Способ оформления	Относительная твердость при шлифовании сухим порошком ($H_{\text{мат}}$)	Относительная твердость при шлифовании водной суспензией абразива ($H'_{\text{мат}}$)	Отклонение относительных твердостей $H_{\text{мат}}$ и $H'_{\text{мат}}$, %
УФ-46	Прессование	5,03	5,3	+5,3
Б-17	»	4,12	3,98	-3,2
Б-17	Горячее литье	2,56	2,63	+2,7
Т-150	Прессование	2,39	2,32	-3,0
Т-1600	»	0,37	0,38	+2,7

У многих материалов не удалось измерить твердость при нагрузках 150 и 100 кг, так как во время измерений непрерывно происходили сколы материала даже при значительно замедленном вдавливании конуса в образец. (Обычно на приборе Роквелла время внедрения конуса в испытуемый образец составляет 4—5 сек).

При нагрузке 60 кг была измерена твердость у 75% образцов, однако такое сравнительно небольшое давление не дает возможности получить достаточно выраженное различие в твердости для большинства материалов.

Следует отметить, что через несколько секунд после снятия давления у некоторых образцов наблюдалось вспучивание материала вокруг отпечатка, а иногда и раскалывание места вспучивания, хотя процесс внедрения конуса проходил так же плавно, как и при работе с обычными пластичными материалами.

В табл. 16-1 и 16-2 приведены твердости радиокерамических материалов, определенные по трем методам. Отклонение данных отдельных опытов от средних значений относительной твердости, указанных в таблицах, — не более 11%.

Определение состояния хрупкости

Определение состояния хрупкости производилось с помощью прибора Роквелла. Прибор был оснащен дополнительными грузами для приложения нагрузки на алмазный конус в пределах от 30 до 150 кг через 2,5 кг.

Произведенные опыты дали возможность определить наибольшую нагрузку, при которой алмазный конус плавно внедряется в образец при обычном режиме работы прибора. Плавность вдавливания конуса определялась визуально, по движению стрелки индикатора. Кроме того, отпечаток просматривался под микроскопом. На каждом образце при разных давлениях было произведено по четыре-восемь замеров и вычислена средняя величина наи-

большого давления. Отклонение данных отдельных опытов от их средних значений не превышало 16%.

В табл. 16-1 приведены величины наибольших нагрузок, условно обозначенных $P_{хр}$, дающих характеристику хрупкости данной группы материалов. В той же таблице приведены оценки шлифуемости материалов абразивными кругами в зависимости от их твердости и хрупкости.

При рассмотрении результатов опытов, приведенных в табл. 16-1 и 16-2, можно сделать следующие выводы.

1. Расположение в ряд всех исследованных радиокерамических материалов по величинам относительной твердости, определенным методом взаимного шлифования и на пескоструйном приборе, имеет аналогичный характер.

Точность определения твердости на пескоструйном приборе значительно снижается при исследовании наиболее твердых радиокерамических материалов, так как в этом случае средние величины глубины лунок получаются очень малыми (например, для ультрафарфора 0,03—0,11 мм).

Неточность измерения глубины лунки, даже в пределах $\pm 0,05$ мм, приводит к изменению величины твердости на 50% и более. Однако эту неточность можно уменьшить, если давление на пескоструйном приборе повысить с 1,5 до 2,5—3 кг/см² и кварцевый песок заменить порошком из электрокорунда или карбида кремния.

Условия, в которых находятся испытуемые материалы во время взаимного шлифования, более близки к условиям их шлифования, чем условия, создающиеся действием пескоструйного прибора. Поэтому можно предполагать, что при исследовании связи твердости со шлифуемостью радиокерамических материалов метод взаимного шлифования обеспечивает большую точность измерений, чем другие методы. Однако в отношении быстроты измерений этот метод уступает методу, основанному на применении пескоструйного прибора, который позволяет проводить необходимые измерительные операции в несколько минут, не требуя при этом каких-либо особых лабораторных условий. Это дает основание рекомендовать для определения относительной твердости радиокерамики использование, наряду с методом взаимного шлифования, и пескоструйного прибора.

Возможность использования любого из методов подтверждается также кривой, построенной на рис. 16-2. Из рисунка видно, что между относительными твердостями, замеренными этими двумя методами, существует определенная зависимость.

Необходимо подчеркнуть, что если обстоятельства не требуют быстроты измерения, всегда следует пользоваться методом взаимного шлифования, как наиболее точным.

Что касается определения твердости на приборе Роквелла, то такой метод измерений применим только для ограниченной группы наименее хрупких материалов (ультрафарфор, стеатит и др.). Но даже и для таких материалов точность измерений этим методом

недостаточна, чтобы судить о характере связи между твердостью и шлифуемостью.

Твердость одних и тех же материалов зависит от способа их оформления. Например, керамические материалы, оформленные протяжкой через мундштук, тверже прессованных, а прессованные тверже изготовленных горячим литьем. В данном случае имеют значение не столько условия оформления заготовок, сколько условия их обжига.

Значения относительной твердости радиокерамических материалов, определенные методом взаимного шлифования с помощью водной суспензии абразива, практически не отличаются от значений,

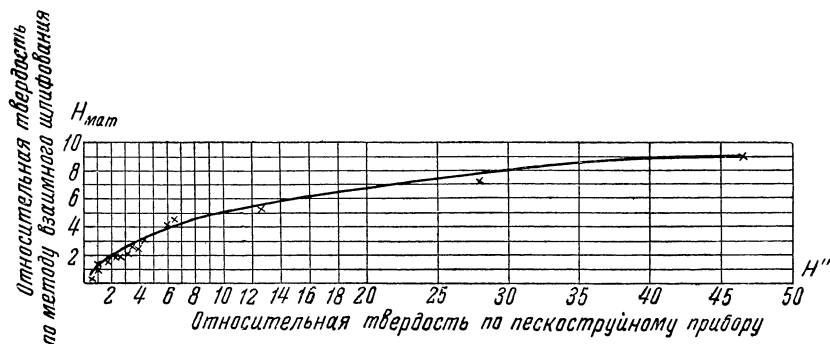


Рис. 16-2. Зависимость относительных твердостей радиокерамических материалов, определенных методом взаимного шлифования и на пескоструйном приборе.

полученных при шлифовании сухим порошком (табл. 16-2). Разница между ними составляет не более 5,5%, что очевидно, не выходит за пределы точности опытов.

2. Сравнительную хрупкость радиокерамики можно определять с помощью прибора Роквелла или аналогичного ему по конструкции путем измерения максимальной нагрузки, при которой еще удастся обеспечить плавное внедрение конуса в испытуемый материал.

3. Результаты измерения твердости и состояния хрупкости материалов дают возможность оценить их шлифуемость. Шлифование наиболее твердых (УФ) или средней твердости, но очень хрупких (Т-150, Т-80 и др.) материалов затруднительно, так как для них ограничена номенклатура абразивного инструмента, обеспечивающего удовлетворительные технологические и экономические показатели шлифования. Исходя из этих соображений, в табл. 16-1 приведена условная оценка шлифуемости таких материалов на «плохо» или «не вполне удовлетворительно». Сочетание высокой твердости с наибольшей хрупкостью в одном материале (практически в исследуемых материалах не наблюдалось) должно было бы привести почти к невозможности их шлифования имеющимся абразивным инструментом.

Наилучшие условия шлифования получаются для материалов, у которых сочетаются наименьшие твердость и хрупкость (Т-1600, СМ-1 и др.). Их шлифование может быть произведено кругами в ши-

роком диапазоне твердости, зернистости и других характеристик. Удовлетворительно шлифуются материалы средней твердости и хрупкости (Б-17 и др.) и повышенной хрупкости, но небольшой твердости (РФ и др.).

Оценка шлифуемости материалов, приведенная в табл. 16-1 на основании опытных данных по определению их твердости и хрупкости, хорошо согласуется с результатами опытного шлифования радиокерамических материалов и практики производства.

Результаты проведенных работ дают основание утверждать, что для еще не исследованных материалов можно будет по замерам их твердости и состояния хрупкости определить принадлежность к той или иной группе материалов и указать с достаточной для практики точностью наилучшие условия их обработки (характеристику инструмента, режим шлифования и пр.).

16-4. АБРАЗИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

А б р а з и в а м и называют мелкозернистые кристаллические порошкообразные, а также массивные твердые тела, применяемые для механической обработки различных твердых материалов.

Абразивные материалы бывают естественного и искусственного происхождения.

К е с т е с т в е н н ы м м а т е р и а л а м относятся: кварц, гранит, наждак, корунд, алмаз и др.

И с к у с с т в е н н ы м и а б р а з и в н ы м и м а т е р и а л а м и являются: электрокорунд, карбид кремния (старое название — карборунд), карбид бора.*

К абразивному материалу (зернам) предъявляются следующие требования:

1) достаточная острота, необходимая для создания благоприятных условий резания;

2) высокая твердость и не очень значительная хрупкость;

3) высокая термостойкость.

Кварц (см. § 2-3). Твердость кварца по минералогической шкале Мооса равна 7, микротвердость составляет 1000—1120 кГ/мм^2 , удельный вес 2,59. Кварцевые пески широко применяются для шлифования стекла.

Гранат. Это минерал, представляющий собой соединение алюминия с силикатами магния, марганца и других металлов. Твердость колеблется от 7 до 8, удельный вес — от 3,4 до 4,3, микротвердость 1150—1450 кГ/мм^2 . Применяется для шлифования стекла и изготовления шлифовальной шкурки.

Корунд (см. § 2-3). Твердость по минералогической шкале равна 9, удельный вес 3,9—4,1, микротвердость 2000—2600 кГ/мм^2 . Используется для изготовления шлифовальных кругов.

* В последние годы кварц и алмаз получены также искусственным путем.

Наждак. Породы, содержащие мелкокристаллический корунд (до 60%) в сочетании с магнезитом (железная руда) и иными примесями, называются наждаками. Наждаки, из-за неоднородности и сравнительно низкой твердости, в последнее время почти полностью вытеснены из промышленности и заменены искусственными абразивными материалами.

Алмаз. Встречается в природе в виде небольших кристаллов. По химическому составу он представляет собой чистый углерод. Алмаз обладает наивысшей твердостью из всех известных природных и искусственных материалов и имеет колоссальную ценность для техники. Твердость алмаза по шкале Мооса равна 10, микротвердость 10 000 кг/мм^2 .

Наиболее чистые кристаллы алмаза используются в ювелирной промышленности, остальные носят название технических алмазов и применяются в технике, в первую очередь для правки шлифовальных кругов и резки кварца, стекла и других твердых материалов.

В последние годы все увеличивается использование алмазных кругов для шлифования твердых сплавов и наиболее твердых керамических материалов.

Сравнительно небольшие запасы природных абразивов, обладающих высокой твердостью, послужили основной причиной развития производства искусственных абразивных материалов — электрокорунда, карбида кремния, карбида бора и алмаза.

Электрокорунд. Этот материал (искусственный корунд) представляет собой кристаллическую окись алюминия, получаемую путем плавки глиноземистого сырья в дуговой электрической печи. В зависимости от содержания Al_2O_3 электрокорунд делится на несколько сортов:

1) б е л ы й электрокорунд (к о р р а к с), содержащий не менее 97% Al_2O_3 , имеет белый или светло-розовый цвет;

2) н о р м а л ь н ы й электрокорунд (а л у н д), содержащий не менее 87% Al_2O_3 , имеет цвет от серо-коричневого до темно-коричневого.

М о н о к о р у н д — разновидность электрокорунда — подразделяется в зависимости от содержания Al_2O_3 на монокорунд-98 и монокорунд-97. Стойкость кругов из монокорунда примерно в два раза выше, чем из нормального электрокорунда.

Удельный вес электрокорунда — от 3,2 до 4. Твердость по Моосу равна 9, микротвердость 2000—2600 кг/мм^2 . Электрокорунд обладает острыми режущими кромками, значительной вязкостью и выдерживает высокие температуры (до 2050°C), что делает его весьма ценным абразивным материалом для шлифования металлических сплавов с высоким пределом прочности при разрыве, таких, как сталь и др.

Карбид кремния. Представляет собой химическое соединение углерода с кремнием (SiC), полученное в электрических печах нагретом смеси кокса и кварцевого песка при температуре 2100—

2600°C. Химически чистый карбид кремния бесцветен. Технический карбид кремния имеет зерна различного цвета.

В зависимости от процентного содержания чистого карбида кремния этот материал подразделяется на следующие виды:

1) **з е л е н ы й** карбид кремния с содержанием не менее 97% SiC. Основной абразивный материал для шлифования радиокерамических материалов как порошками, так и в связанном виде. Применяется также для затачивания инструментов с пластинками твердых сплавов;

2) **ч е р н ы й** карбид кремния (черного или темно-синего цвета) с содержанием не менее 95% SiC. Применяется для шлифования хрупких материалов (чугун, хрупкие сорта бронзы, латунь). Пригоден для шлифования керамических материалов.

Карбид кремния обладает двумя важнейшими свойствами: высокой твердостью и большой режущей способностью. По твердости он уступает только алмазу и карбиду бора.

Большая режущая способность объясняется наличием острых режущих кромок. Карбид кремния весьма термостоек — выдерживает температуру порядка 2000°C. Удельный вес колеблется от 3,1 до 3,4; микротвердость составляет 2900—3340 кГ/мм^2 .

К а р б и д б о р а. Представляет собой химическое соединение углерода с бором, получаемое плавлением смеси технической борной кислоты и малозольного кокса в электрических печах при температуре 2300—2500°C. Удельный вес карбида бора равен 2,5. Микротвердость достигает 4300—4900 кГ/мм^2 . Применяется для шлифования свободным абразивом и доводки твердых сплавов.

Для производства шлифовальных кругов наибольшее применение получили естественный корунд, электрокорунд, карбид кремния и в последнее время — алмаз.

Характеристики абразивных материалов

Первым основным свойством, определяющим рабочие качества абразивного материала, является его **т в е р д о с т ь**. Абразивные материалы принято разделять на классы по минералогической шкале твердости: нормальной 10-степенной (**ш к а л е М о о с а**) и расширенной 15-степенной (**ш к а л е Р и д ж в е я**). 15-степенная шкала дает возможность в некоторой мере уменьшить неравномерность ступеней шкалы Мооса. Более точной характеристикой твердости абразивных материалов служит их **м и к р о т в е р д о с т ь**.

Вторым важным свойством абразивных материалов является их **а б р а з и в н а я с п о с о б н о с т ь**. Обычно она определяется на **п р и б о р е М и н д т а** следующим образом. Абразивные зерна одной зернистости, сжатые между двумя дисками, сошлифовывают с них за определенное время при взаимном непрерывном вращении дисков некоторое количество материала, которое принимается за критерий абразивной способности зерен. Испытания проводятся на дисках, изготавливаемых обычно из стекла или стали.

По данным ВНИИАШ, если принять абразивную способность алмаза за единицу, то абразивная способность других материалов зернистостью № 16-12 (по ГОСТ 3647-59) при применении стеклянных дисков составит:

Карбид бора	0,5—0,6
Карбид кремния	0,25—0,45
Монокорунд	0,15—0,25
Электрокорунд	0,14—0,16
Наждак	0,03—0,08
Кварц	0,02—0,03

Необходимо отметить, что карбид кремния более хрупок, чем электрокорунд, и дробимость его под действием удара выше, чем электрокорунда, причем при дроблении форма зерен карбида кремния получается с более острыми углами и гранями. Этим, так же, как и большей твердостью карбида кремния, объясняется его высокая абразивная способность при обработке хрупких материалов. Карбид бора еще более хрупкий материал, чем карбид кремния.

Весьма важной характеристикой абразивных материалов является их зернистость.

З е р н о м а б р а з и в а называют сростки кристаллов, отдельные кристаллы или их осколки размерами в поперечном сечении не более 5 мм, при отношении наибольшего размера к наименьшему не выше 3:1.

Абразивные материалы в зерне (кроме алмазов) разделяются по крупности зерна согласно ГОСТ 3647-59 на следующие номера: 200; 160; 125; 100; 80; 63; 50; 40; 32; 25; 20; 16; 12; 10; 8; 6; 5; 4; 3; M40; M28; M20; M14; M10; M7; M5.

В зависимости от указанных номеров зернистости абразивные материалы разделяются на группы (табл. 16-3).

Таблица 16-3

Группы зернистости абразивов

Наименование группы	Номера зернистости
Шлифовальное зерно	200; 160; 125; 100; 80; 63; 50; 40; 32; 25; 20; 16
Шлифовальные порошки	12; 10; 8; 6; 5; 4; 3
Микропорошки	M40; M28; M20; M14; M10; M7; M5

Каждый номер зернистости шлифовального зерна, шлифовального порошка и микропорошков характеризуется пятью фракциями (предельной, крупной, основной, комплексной, мелкой) и относительным весом зерна в них.

Размеры зерен в каждой фракции шлифовального зерна и шлифовального порошка определяются размерами сторон ячеек двух смежных сит, из которых на одном сите зерна задерживаются, а через второе — проходят.

Размеры зерен в каждой фракции микропорошков определяются микроскопическим методом на основе линейного измерения зерен или с помощью методов, основанных на разнице в скоростях падения зерен разного размера в воде или в воздухе.

Основной характеристикой крупности каждого из номеров зернистости является количество и крупность его основной фракции.

Номер зернистости шлифовального зерна и шлифовального порошка соответствует номинальному размеру в сотых долях миллиметра стороны ячейки сита в свету, на котором основная фракция остается.

Номер зернистости микропорошков соответствует верхнему пределу размера зерен основной фракции в микронах.

16-5. ШЛИФОВАЛЬНЫЙ КРУГ КАК АБРАЗИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ

Современный абразивный инструмент изготавливается в виде шлифовальных кругов, головок, брусков, сегментов и шлифовальных шкур. Мы ограничимся основными сведениями о шлифовальных кругах.

Шлифовальный круг характеризуется следующими основными параметрами: геометрической формой и размером, родом абразивного материала, зернистостью, родом связки, твердостью и структурой.

Выше мы рассмотрели два из этих параметров: род абразивных материалов и их зернистость, характеризующих не только шлифовальные круги, но и свободный абразив. Ниже будут приведены остальные.

Параметры абразивных кругов

Геометрическая форма и размеры абразивного инструмента. В СССР формы и размеры абразивных инструментов (за исключением алмазных) установлены следующими стандартами:


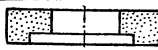
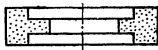

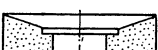
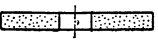
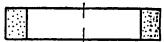

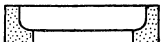
- 1) круги шлифовальные — ГОСТ 2424-60;
- 2) головки шлифовальные — ГОСТ 2447-60;
- 3) бруски шлифовальные — ГОСТ 2456-60;
- 4) сегменты шлифовальные — ГОСТ 2464-60.

Различные формы сечения шлифовальных кругов, наименования, обозначения и области применения их приведены в табл. 16-4.

На рис. 16-3 показаны эскизы шлифовальных головок, брусков и сегментов.

Шлифовальные головки ГЦ диаметром от 4 до 50 мм применяются для внутреннего шлифования вместо мелких кружков ПП и ПВ. Кроме того, эти же головки, а также головки специальных профилей (угловые, конические, шаровые и др.) используются для обработки фасонных поверхностей, зачистки пазов и др.

Основные сведения о шлифовальных кругах

Форма сечения	Обозначение	Наименование	Применение
	ПП	Плоский прямого профиля	Основной вид шлифовальных кругов. Круглое, наружное, внутреннее и бесцентровое шлифование, плоское периферией круга, заточка резцов и т. п.
	ПВ	Плоский с выточкой	Круглое шлифование, когда обычные зажимные фланцы могут помешать подводу круга к месту обработки;
	ПВД	Плоский с двухсторонней выточкой	ПВД применяют также для ведущих кругов бесцентрового шлифования
	ПВДК	Плоский с двухсторонней конической выточкой	Круглое шлифование с подрезкой торца обрабатываемой детали
	ПВК	Плоский с конической выточкой	
	Д	Диск	Отрезание, прорезание пазов. Высота диска 0,5—4 мм
	1К	Кольцо	Плоское шлифование торцом круга
	2К	Кольцо с выточкой	
	ЧЦ	Чашка	

Форма сечения	Обозначение	Наименование	Применение
	ЧК	Чашка коническая	Заточка и доводка инструмента
	1Т	Тарелка	
	М	Для разрезания минералов	Разрезание минералов

Шлифовальные бруски предназначены для ручных доводочных работ и для отделочного шлифования цилиндрических отверстий и наружных поверхностей.

Шлифовальные сегменты применяются для наборных кругов при плоском шлифовании торцом круга, с целью улучшения условий охлаждения и удаления отходов шлифования.


















Головки	Бруски	Сегменты
 ГЦ	 б кв	 СП
 ГУ	 бП	 1С
 Г60°	 бТ	 2С
 ГК	 б Кр	 3С
 ГШ	 бП _к	 4С
 ГШЦ		 5С

Рис. 16-3. Шлифовальные головки, бруски и сегменты.

В наборный шлифовальный круг входит комплекс сегментов различной формы в зависимости от конструкции сегментной головки.

Связки абразивного инструмента. Связки предназначены для цементирования абразивных зерен в определенную форму инструмента (круга). В настоящее время в основном применяются керамическая, бакелитовая и вулканитовая связки.

Керамическая связка (К) состоит из полевого шпата, огнеупорной глины и талька. В ряде случаев добавляется кварц, мел и другие материалы. Круги на керамической связке превосходят все другие круги по огнеупорности, водостойкости

и химической стойкости, хорошо сохраняют профиль рабочей кромки, но чувствительны к ударным и изгибающим нагрузкам. Предельная скорость круга достигает 35 м/сек.

На керамической связке изготавливаются круги всех форм (кроме дисковых), бруски и сегменты из электрокорунда и карбида кремния, твердостью от М1 до ЧТ2, предназначенные для всех видов шлифования (кроме разрезки). Круги на керамической связке в настоящее время имеют наибольшее применение при шлифовании радиокерамики.

Бакелитовая связка (Б) придает кругам высокую прочность, упругость и создает при шлифовании меньшее теплообразование, чем керамическая связка. Круги на бакелитовой связке допускают рабочую скорость при шлифовании до 50 м/сек и при отрезании — до 65 м/сек. Эти круги изготавливают для всех видов шлифования как из электрокорунда, так и карбида кремния с большим диапазоном твердости и зернистости.

Бакелитовая связка обеспечивает несколько меньшее сцепление с абразивными зернами по сравнению с керамической связкой, а при повышении температуры выше 200°C наблюдается потеря прочности. При тяжелых условиях работы — повышении температуры в зоне резания порядка 300°C — связка выгорает и зерна выкрашиваются.

Шлифование может производиться без охлаждения. При работе с охлаждением в жидкости должно содержаться не более 0,5—1% соды.

Применение кругов на бакелитовой связке рекомендуется для отрезных работ и шлифования в тех случаях, когда в зоне обработки поверхности опасна высокая температура.

Следует отметить, что круги на бакелитовой связке благодаря своей эластичности и достаточной прочности, как показали проведенные опытные работы, должны занять значительно большее место среди кругов, используемых для шлифования радиокерамики, чем в настоящее время. Это особенно важно для шлифования наиболее хрупких материалов и тонких пластин.

Вулканитовая связка (В) обладает еще большей упругостью и плотностью, чем бакелитовая. Материалом для ее изготовления является каучук с добавкой серы (до 30%), который после смешения с абразивными зернами подвергается вулканизации. Круги на вулканитовой связке широко используются в качестве ведущих кругов при бесцентровом шлифовании.

Твердость абразивного инструмента. Под твердостью абразивного инструмента понимается сопротивляемость связки вырыванию абразивных зерен с поверхности инструмента под воздействием внешних усилий.

Во время работы круга по мере затупления абразивных зерен возрастающее сопротивление резанию вырывает (полностью или частично) их из связки. Связка выкрашивается, в работу вступают новые зерна, в результате чего рабочая поверхность круга непрерывно обновляется, т. е. происходит самозатачивание круга.

Если вырывание затупившихся зерен отсутствует либо происходит неравномерно по рабочей поверхности круга, то для восстановления режущей способности круг необходимо править. В практике шлифования металлов круги обычно работают с затуплением. С самозатачиванием работают только специальные мягкие круги при обработке твердых металлов и при высских режимах резания, характерных для обдирочных работ. Л. А. Глейзер утверждает, что наименьшая стоимость обработки металлов при черновом шлифовании (на примере круглого шлифования в центрах) достигается при работе с самозатачиванием.

При шлифовании твердых и хрупких радиокерамических материалов в основном используются мягкие и среднемягкие круги, работающие с самозатачиванием. Несмотря на сравнительно большой износ круга, сохранение его режущей способности при работе с самозатачиванием обеспечивает постоянство производительности, что окупает увеличенные расходы на инструмент.

Только при отдельных видах чистового шлифования радиокерамики при работе с малыми глубинами резания (0,01—0,03 мм) и снятии небольших припусков (0,1—0,2 мм), когда основное значение имеет сохранение правильной формы и постоянства размера круга, а не режущей способности, — работают с затуплением круга.

При действующей в настоящее время технологии изготовления шлифовальных кругов их твердость является наиболее неопределенной характеристикой из числа оказывающих существенное влияние на процесс шлифования. Значительное отклонение по твердости наблюдается в кругах одной партии и даже в пределах отдельного круга.

Твердость кругов должна обязательно контролироваться в производственных условиях. ГОСТ 3751-47 устанавливает шкалу степеней твердости и методы определения твердости абразивных инструментов. В табл. 16-5 приведена шкала и обозначение твердости.

Таблица 16-5

Шкала твердости абразивного инструмента

Твердость инструмента	Обозначение твердости	
	общее	подразделения
Мягкий	М	M1, M2, M3
Среднемягкий	СМ	СМ1, СМ2
Средний	С	С1, С2
Среднетвердый	СТ	СТ1, СТ2, СТ3
Твердый	Т	Т1, Т2
Весьма твердый	ВТ	ВТ1, ВТ2
Чрезвычайно твердый	ЧТ	ЧТ1, ЧТ2

Круги на керамической и бакелитовой связках выпускаются всех твердостей, предусмотренных табл. 16-5, а на вулканитовой связке — твердостей СМ, С, СТ и Т.

При одинаковой структуре и зернистости различные степени твердости кругов получаются вследствие разного количества связки, применяемой для соединения абразивных зерен. Истинная твердость круга в процессе резания зависит не только от связки, но и от принятого режима резания, диаметра круга и других условий.

Для повышения твердости керамических кругов их иногда пропитывают бакелитом, т. е. производят бакелитизацию. Кроме того, известно, что некоторые заводы-потребители для понижения твердости керамических шлифовальных кругов кипятят их в растворе едкого натра. Однако, так как этот способ не прошел достаточной проверки ни в лабораторных, ни в производственных условиях (обработка режимов кипячения производилась только для кругов нескольких номеров зернистости, не было установлено влияние кипячения в едком натре на прочность круга и т. д.), его не следует рекомендовать для внедрения в практику радиокерамических заводов.

Определение и контроль твердости абразивных инструментов производятся одним из следующих трех методов: пескоструйным, вдавливанием шарика и высверливанием лунки.

Пескоструйный метод применяют для инструментов на керамической или бакелитовой связке зернистостью № 30-90 (номера зернистости инструмента соответствуют ГОСТ 3647-47). По глубине лунок, получаемых на испытуемом инструменте, с помощью таблицы (ГОСТ 3751-47) определяют соответствующие им степени твердости.

Метод вдавливания шарика используют для инструментов на керамической или бакелитовой связке зернистостью № 100-M14. Сущность метода заключается в измерении глубины лунки, образующейся от вдавливания в тело абразивного инструмента стального шарика диаметром $6,35\text{ мм} (\frac{1}{4}'')$ или $3,175\text{ мм} (\frac{1}{8}'')$ под действием постоянной нагрузки $P = 60\text{ кг}$ на приборе типа Роквелла. Отсчет результатов производят по красной шкале циферблата индикатора. Перевод значений твердости на приборе Роквелла в степени твердости по ГОСТ 3751-47 осуществляется с помощью специальной таблицы.

Метод высверливания лунки применяют для инструментов на вулканитовой связке зернистостью № 24-120. Сущность метода заключается в измерении числа оборотов специального сверла, необходимого для образования в круге лунки определенной глубины, при заданной нагрузке. Величина твердости абразивного инструмента определяется по числам оборотов с помощью переводной таблицы.

Структура абразивного инструмента. Структура характеризует строение абразивного инструмента, т. е. количественное соотношение абразивных зерен, связки и пор в единице объема круга. Сво-

бодное пространство между зернами служит для размещения отдельной стружки. Для сохранения режущей способности круга необходимо, чтобы стружка не застревала между зернами и по выходе из зоны шлифования свободно вылетала или вымывалась жидкостью. Обычно отходы шлифования с большим давлением протаскиваются между обрабатываемой поверхностью и кругом, что приводит к увеличению трения, разогреву, забиванию пор и создает засаливание рабочей поверхности круга.

При плотной структуре количество зерен, приходящихся на единицу поверхности больше, а размеры пор меньше. При открытой структуре зерна раздвинуты, их количество, приходящееся на единицу поверхности, меньше.

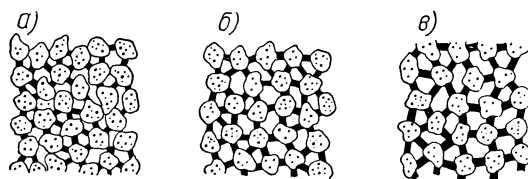


Рис. 16-4. Схемы шлифовальных кругов трех структур: а — плотная; б — средняя; в — открытая.

Шлифовальные круги с нормированной структурой изготавливаются 13 номеров — 0 до 12. Структуры № 0—3 (56—62% зерна) принято называть плотными, № 4—6 (50—54% зерна) — среднеплотными, № 7—12 (38—48% зерна) — открытыми. Номер структуры отличается от соседнего на 2% объема зерна, причем для наиболее плотной структуры (№ 0) объем зерна составляет 62% ко всему объему.

На рис. 16-4 представлены схемы кругов трех различных структур.

Высокопористыми абразивными инструментами называются такие, у которых объемная пористость больше, чем у структурных кругов. Вместе с тем высокопористые круги зачастую имеют величину пор больше размеров зерен. Высокопористая структура позволяет воздуху, поступающему в поры шлифовального круга, создавать внутренние воздушные потоки, что способствует охлаждению шлифуемых деталей. Это особенно важно при шлифовании температур. Однако из-за недостаточной однородности и меньшей прочности высокопористые круги в массовых количествах не изготавливаются.

Для обычного предварительного и окончательного шлифования керамики, как будет показано ниже, наибольшее применение должны иметь среднеплотные и открытые структуры. Это объясняется меньшим теплообразованием в зоне шлифования при их использовании.

Маркировка шлифовальных кругов

На поверхность шлифовального круга наносится его характеристика в виде условных обозначений в соответствии с ГОСТ 4785-53. Например, круг размерами $250 \times 20 \times 75$ из зеленого карбида кремния, зернистостью № 16, твердостью СМ1, на керамической связке, с окружной рабочей скоростью 35 м/сек, 2-го класса дисбаланса имеет следующее обозначение:

$250 \times 20 \times 75$ КЗ16СМ1К 35 м/сек 2 кл. ГОСТ 4785-53.

Для структурных кругов после обозначения связки указывается номер структуры; например, для структуры № 8 — КЗ16СМ1К8.

Алмазные шлифовальные круги

В металлообрабатывающей промышленности важнейшей областью применения алмазных кругов является шлифование и доводка инструментов, оснащенных твердым сплавом. В радио-керамическом производстве для шлифования высокоглиноземистых материалов использование алмазных кругов, несмотря на их высокую стоимость, экономически более целесообразно, чем кругов из карбида кремния. Кроме того, алмазные круги практически единственный инструмент, пригодный для шлифования связанным абразивом деталей из высокоглиноземистых материалов в виде тонких пластин (0,2—0,5 мм), так как круги из других абразивов из-за быстрой притупляемости зерен раздавливают детали при твердых кругах или весьма быстро изнашиваются и теряют форму и размеры — при мягких кругах.

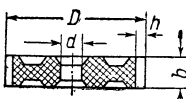
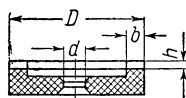
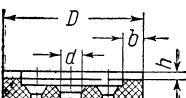
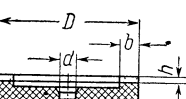
НИИ Алмаз разработана нормаль ОН 39-1-57 на «Круги алмазные на органической связке для доводки режущего инструмента с твердым сплавом». Нормалью предусматривается 10 типов (57 типоразмеров) алмазных кругов; сведения о некоторых из них даны в табл. 16-6.

Алмазный круг состоит из корпуса и алмазоносного кольца (слоя). Высота кольца 1,5 и 3 мм. Алмазные круги могут изготавливаться трех концентраций: 25, 50 и 100-процентной. Концентрация характеризует количество алмаза в алмазосодержащем слое. При 100-процентной концентрации содержание алмаза в 1 мм³ алмазоносного кольца принято 0,878 мг, при 50-процентной — 0,439 мг, при 25-процентной — 0,210 мг.

Круги с 25-процентной концентрацией рекомендуются при шлифовании с ручной подачей инструмента, при минимальных усилиях и доводке мелкозернистыми кругами. Круги с 50-процентной концентрацией пригодны для большинства доводочных и шлифовальных операций. Круги со 100-процентной концентрацией могут применяться при малых площадях контакта с изделиями, а также в тех случаях, когда необходимо дольше сохранить профиль круга.

Таблица 16-6

**Формы сечений, обозначение и основные характеристики
нескольких типов алмазных кругов**

Типы кругов	Форма сечения	Обозначение типа	Основные размеры, мм				Вес алмаза, карат (концентрация 50%)	
			D	b	h	d		
Плоские прямого профиля		АПП	100	10	3	20	20	
			150	15		32	46	
			200	10		75	41	
				20		32	82	
						75		
						Чашки цилиндрические		АЧЦ1
5	16	15						
10	32	29						
20	1,5	3	27					
	3	3	54					
	АЧЦ2	150	3	3 или 32	16		9	
			5		16		15	
			10		32		29	
			20		1,5		3	27
					3		3	54
Двусторонние		АС	150	3	3 или 16	16	18	
				5		16	30	
				10		16	58	
				20		1,5	3	54
						3	3	108

Алмазные круги по нормали изготавливаются зернистостью 180; 240; М40; М28; М14; М10 (номера зернистости по ГОСТ 3647-47). Кроме алмазных кругов на органической связке, отечественной промышленностью изготавливаются круги на металлической и металлокерамической связке, а также с более крупным зерном, чем по нормали ОН 39-1-57.

Шлифование керамики алмазными кругами следует проводить при обильном охлаждении, например, водой с добавлением 0,5—1,0% кальцинированной соды. Окружная скорость круга при шлифовании $v_{кр} = 30 \div 35$ м/сек, при отрезных работах $v_{кр} = 35 \div 40$ м/сек. Наибольшая подача составляет 0,05 мм.

Пример условного обозначения круга типа АПП, с размерами $D = 200$, $b = 20$, $d = 75$, зернистостью 240 на органической связке Б1, концентрации 50%, весом алмаза 82 карата, по нормали ОН 39-1-57:

АПП-200 \times 20 \times 75-240 Б1-50-82 ОН 39-1-57.

16-6. ПЛОСКОЕ ШЛИФОВАНИЕ АБРАЗИВНЫМИ ПОРОШКАМИ

Шлифование абразивными порошками весьма широко распространено во многих отраслях промышленности и особенно в стекольной.

В радиокерамическом производстве абразивными порошками обрабатываются плоскости дисков, пластин и деталей сложной

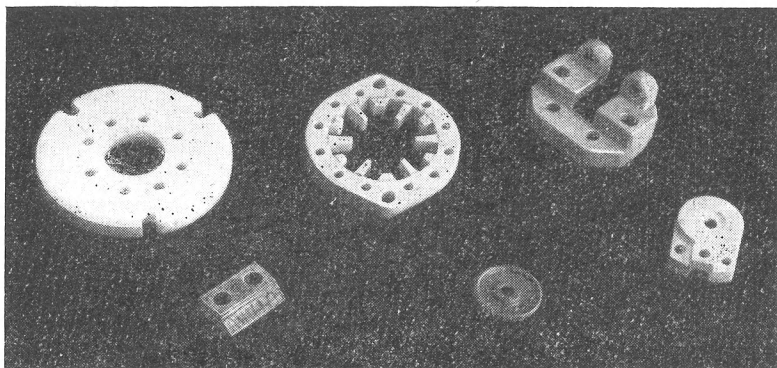


Рис. 16-5. Образцы радиокерамических деталей, обрабатываемых по плоскости.

конфигурации, где чаще всего требуется двусторонняя обработка и получение ровных и чистых поверхностей без соблюдения большой точности размеров по толщине (в пределах 0,1—0,2 мм) и параллельности.

На рис. 16-5 представлены фотографии некоторых деталей, обрабатываемых шлифованием.

Процесс шлифования керамических деталей свободным абразивом в общих чертах можно представить следующим образом.

Между вращающимся в горизонтальной плоскости металлическим диском — шлифовальником (чаще всего чугунным) и обрабатываемой поверхностью деталей, совершающих либо вращательное, либо возвратно-поступательное движение в горизонтальной плоскости, помещаются абразивные зерна, обычно в виде суспензии, состоящей из абразивного порошка и воды. Под действием указанных движений и усилия прижатия деталей к шлифовальнику зерна перекатываются по обрабатываемой поверхности и разрушают ее, образуя на ней трещины, глубина которых зависит от крупности и природы абразивных зерен. В процессе обработки хрупких материалов одновременно с их разрушением происходит раздробление абразивных зерен, и наибольшее усилие, передаваемое этими зернами обрабатываемой поверхности, определяется прочностью зерен данного абразива.

После многократных воздействий зерен весь поверхностный слой обрабатываемой детали покроется трещинами, и при дальнейшем перекатывании зерен по тем же местам происходит извлечение осколков, отделенных трещинами от основной массы обрабатываемого материала.

В результате этого образуется большое количество близко расположенных друг к другу выколов, что и придает поверхности шероховатость, характерную при обработке свободным абразивом. Глубже этого рельефного слоя располагается другой слой, имеющий небольшие следы разрушения в виде трещин, появившихся в результате шлифования. Этот слой обычно в три-четыре раза толще рельефного слоя.

Необходимо отметить, что и при шлифовании абразивными кругами на поверхности керамических материалов ниже рельефного слоя также образуется разрушенный трещинами слой. Некоторое уменьшение разрушенного слоя (рельефного и слоя с трещинами) может быть достигнуто подбором соответствующих режимов и условий чистового шлифования, однако для значительного уменьшения его, очевидно, необходимо вводить операцию полирования.

Известно, что качество поверхности керамических деталей играет большую роль для электрических характеристик непроволочных сопротивлений и других радиодеталей и что детали, подвергающиеся шлифованию, для получения заданных форм и размеров имеют более низкие характеристики, чем детали с оплавленной поверхностью после обжига. В то же время следует ожидать, что выбор соответствующих условий шлифования и введение в отдельных случаях полирования повысит качество поверхности радиокерамических деталей и улучшит их электрические характеристики.

На производительность процесса шлифования оказывают большое влияние природа абразива, его крупность и количество, подаваемое в единицу времени, количественное соотношение абра-

зива и воды в суспензии, давление шлифовальника и скорость его вращения.

Наибольшее применение при обработке радиокерамических материалов имеют абразивные порошки из зеленого и черного карбида кремния. Белый электрокорунд обладает значительно меньшей производительностью, особенно при обработке глиноземистых материалов, и практически не используется. Порошки карбида бора дают возможность достичь большей производительности (на 15—30% выше, чем карбид кремния), но из-за высокой стоимости также имеют ограниченное применение.

Существенное влияние на производительность шлифования оказывает крупность абразива. При обработке деталей из прессованного стеатита Б-17 порошками карбида кремния (КЗ) различной зернистости наибольшую производительность обеспечивают порошки зернистостью № 16 и 25. Этими же порошками может быть достигнута чистота поверхности 5-го класса. Порошками зернистостью № 5 и мельче может быть достигнут 7-й класс чистоты.

При обработке тонких пластин толщиной 0,5 мм и менее обычно используют порошки зернистостью № 6 и 5, так как при шлифовании более крупными абразивами пластины растрескиваются (например, при обработке пластин для пьезоэлементов).

Расход абразива, или количество его, подаваемое в единицу времени на шлифовальник, является одним из основных факторов, влияющих на производительность процесса шлифования. Для каждого типа станка характерен свой оптимальный расход абразива, т. е. минимальный расход при наибольшей производительности процесса. Он определяется экспериментально. Уменьшение расхода абразива по сравнению с оптимальным приводит к резкому снижению производительности, а увеличение расхода не дает выигрыша по производительности, но вызывает бесполезную трату абразива.

Важное значение для поддержания оптимального расхода абразива имеет регулируемое, автоматическое питание станков абразивом. Весовое соотношение воды к абразиву (Ж:Т) обычно составляет 3:1.

Давление на зерна абразива является одним из самых сильных факторов из числа влияющих на производительность процесса. Из опытов по обработке стекла и керамики известно, что между давлением и производительностью шлифования существует прямая пропорциональная зависимость. По мере повышения давления увеличивается за счет упругих деформаций число одновременно работающих зерен, что и приводит к увеличению производительности процесса. Однако этому фактору в радиокерамической промышленности не придается достаточного значения. Шлифование керамики производится при давлении до 100 Г/см^2 , причем оно не контролируется и не регулируется, в то время как шлифование деталей толщиной 2—3 мм и более лучше производить при удельных давлениях 300—400 Г/см^2 .

Скорость вращения шлифовальника также влияет на производительность шлифования. Разрушение поверхности обрабатываемых деталей происходит в результате ударного воздействия на абразивные зерна вращающейся массы шлифовальника.

По мере увеличения скорости производительность процесса растет благодаря нарастанию силы удара на зерна абразива и увеличению количества ударов в единицу времени. При достижении силы удара, при которой зерна начинают дробиться, производительность начинает снижаться. Этим определяется предел увеличения скорости, который также необходимо устанавливать экспериментально для каждого типа станков. Обработка деталей из прессованного стеатита Б-17 показала, что при увеличении скорости с 3,8 до 10,5 м/сек, т. е. в 2,8 раза, производительность увеличилась в 1,7 раза.

Для шлифования радиокерамических деталей абразивными порошками на отечественных заводах используется несколько типов станков, краткое описание которых приводится ниже.

Станки для одностороннего шлифования с вращающимся шлифовальником и качающейся шайбой с деталями

Один из типов станков модели МШ - 44, изготовленный Московским станкостроительным заводом шлифовальных станков, представлен на рис. 16-6.

Принцип действия станков данного типа заключается в следующем (рис. 16-7). Нижний диск-шлифовальник 1 диаметром 400 мм, изготовлен-



Рис. 16-6. Станок для односторонней шлифовки свободным абразивом с вращающимся шлифовальником и качающейся шайбой.

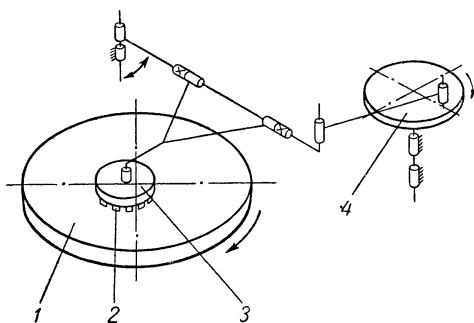


Рис. 16-7. Схема станка для односторонней шлифовки с вращающимся шлифовальником и качающейся шайбой.

1 — нижний диск; 2 — шлифуемое изделие; 3 — верхний диск; 4 — эксцентриковое устройство.

ный из чугуна, вращается механическим приводом со скоростью от 40 до 160 об/мин. Изделия 2, закрепленные на верхнем диске 3, прижимаются обрабатываемой поверхностью к шлифовальнику и получают от эксцентрикового устройства 4 качательное движение, регулируемое по размаху и числу качаний на оборот шлифовальника. Между шлифовальником и изделиями подается абразивная суспензия. Диск 3 с деталями, увлекаемый силами трения, также вращается вокруг своей оси. В станках этого типа предусмотрено закрепление диска 3, который в данном случае совершает только качательное движение.

Крепление обрабатываемых деталей к диску 3 осуществляется либо приклеиванием их разными клеями, чаще всего смесью канифоли и парафина (90% канифоли + 10% парафина), либо детали укладываются обрабатываемой поверхностью на шлифовальник в кольцах и сверху прижимаются диском через резиновую прокладку.

Существенными недостатками станков описываемого типа являются: отсутствие автоматической дозировки и подачи суспензии и невозможность регулировки давления. Кроме того, эти станки маломощны, и допускаемые давления шлифования на них значительно ниже необходимых.

По схеме, представленной на рис. 16-7, работают также станки, несколько отличающиеся по конструкции от станков типа МШ-44. Эти станки обычно монтируются с двумя или тремя шлифовальниками на одной станине и имеют общий привод.

Станки для одностороннего шлифования с вращающимся шлифовальником и шайбой с деталями

На радиокерамических заводах применяются две модели станков данного типа. Одна из них, как видно из схемы на рис. 16-8, представляет собой вращающийся чугунный диск-шлифовальник 1, на котором размещены две шайбы 2 с обрабатываемыми деталями. Детали прижимаются к шлифовальнику с помощью шарнирных откидных рычагов 3 и сменных грузов 4.

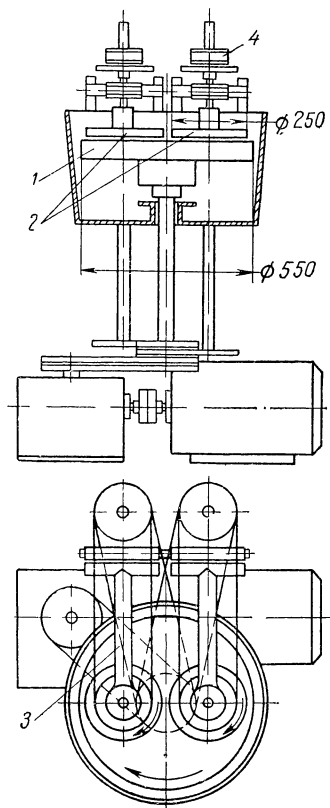


Рис. 16-8. Схема станка для односторонней шлифовки с вращающимся шлифовальником и шайбой.

1 — диск-шлифовальник; 2 — шайбы с деталями; 3 — прижимные рычаги; 4 — сменные грузы.

Шлифовальник и шайбы с деталями имеют самостоятельный привод. Обычно на одной станине монтируется по несколько станков. Питание абразивом осуществляется вручную. На станках этого типа производится шлифование деталей массовых изделий — роторов и статоров подстроечных керамических конденсаторов. Станки имеют несовершенную конструкцию, и им присущи те же недостатки, что и вышеописанным.

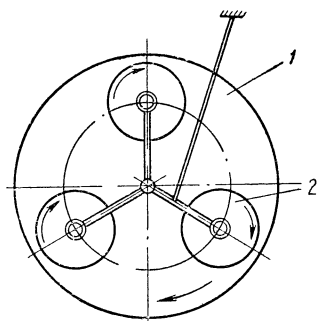


Рис. 16-9. Схема станка для односторонней шлифовки с вращающимся шлифовальником и тремя головками. 1 — шлифовальник; 2 — головка с деталями.

Другая модель станков указанного типа осуществлена на базе станков МШ-44, у которой увеличен диаметр шлифовальника до 550 мм и один верхний диск с обрабатываемыми деталями заменен, как видно из схемы на рис. 16-9, устройством с тремя головками для крепления деталей.

На рис. 16-10 показано конструктивное выполнение устройства с головками. Детали 1, уложенные в кольцо 2 головки, прижимаются к шлифовальнику 3 диском 4 через резиновую прокладку 5. Необходимое усилие прижатия передается

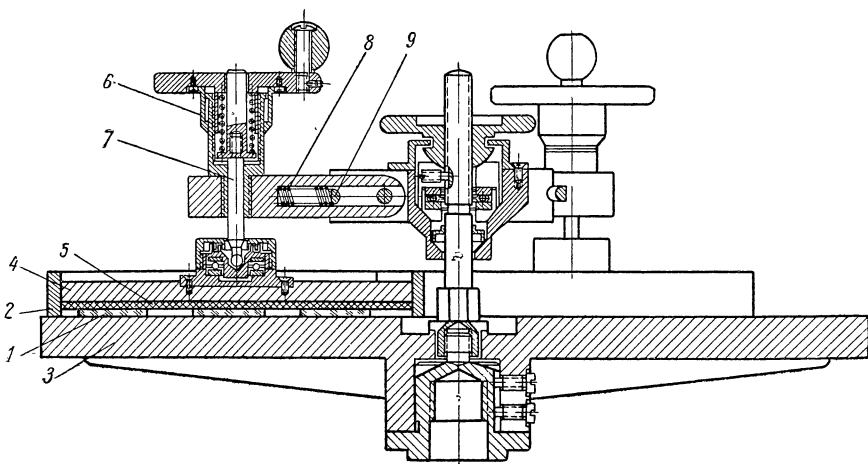


Рис. 16-10. Головка станка для односторонней шлифовки.

1 — шлифуемые детали; 2 — кольцо; 3 — шлифовальник; 4 — диск; 5 — резиновая прокладка; 6 — пружинное устройство; 7 — пальцы; 8 — пружина; 9 — прижимной палец.

от пружинного устройства 6 через пальцы 7. Загрузка деталей производится при поднятом диске 4. Диск с прижимным устройством фиксируется в нижнем положении с помощью пружины 8 и пальца 9. Питание станка абразивной суспензией осуществля-

ется вручную. Преимуществом станков этой модели по сравнению с предыдущими является возможность регулировки давления. Однако мощность станка недостаточна для работы при оптимальных давлениях.

Известны станки аналогичной конструкции, но оснащенные автоматическими питателями и пневматическими устройствами для создания давления, работающие в оптической промышленности. Эти станки более совершенны, чем используемые на радиокерамических заводах. При разработке новых станков для шлифования керамики одновременно с введением указанных устройств следует рекомендовать также повышение их мощности.

Станки для двустороннего шлифования

Станки планетарного типа для одновременного двустороннего шлифования плоских деталей широко используются при обработке кварцевых пластин. В радиокерамическом производстве, несмотря на преимущество этих станков благодаря значительному сокращению вспомогательного времени, они стали применяться лишь в последнее время.

Принцип действия станков заключается в следующем. Шлифуемые детали 1 (рис. 16-11) помещаются в гнезде кассет 2 в виде шестерен толщиной менее, чем окончательный размер детали. Кассеты, находящиеся в зацеплении с центральной шестерней 3 и шестерней 4 с внутренним зацеплением, помещаются между неподвижными шлифовальниками — нижним 5 и верхним 6, представляющими собой плоские диски с канавками для равномерного распределения и отвода абразивной суспензии. Шестерня 3 получает вращение от привода; шестерня 4 — неподвижна. Абразивная суспензия подается через отверстия в верхнем шлифовальнике. Кассеты с деталями при вращении шестерни 4 совершают планетарное движение, вращаясь вокруг своей оси и одновременно относительно оси шестерни 4.

В планетарных станках, используемых для шлифования кварцевых пластин, абразив подается вручную. Кроме того, их конструкция не обеспечивает долговечности деталей станков и возможности измерения толщины обрабатываемых пластин во время шлифования. Весьма часто выходят из строя шестерни и другие ответственные детали и узлы. Это является основной причиной

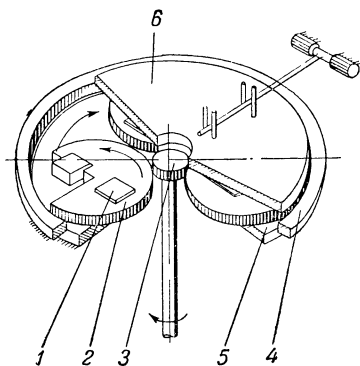


Рис. 16-11. Схема станка для двусторонней шлифовки.

1 — шлифуемые детали; 2 — кассеты; 3 — центральная шестерня; 4 — шестерня с внутренним зацеплением; 5 — нижний шлифовальник; 6 — верхний шлифовальник.

того, что такие станки не привились на радиокерамических производствах, хотя попытки внедрения их, например, для шлифования тонких (0,3—0,4 мм) пластин предпринимались неоднократно.

В последние годы для шлифования радиокерамических деталей разработано и разрабатывается несколько новых моделей станков



Рис. 16-12. Станок для двусторонней шлифовки.

планетарного типа, в том числе для шлифования малогабаритных пластин толщиной 0,2—0,5 мм.

В одном из станков, фотография которого показана на рис. 16-12, предназначенном для шлифования деталей толщиной более 0,5 мм, предусмотрен ряд устройств, улучшающих конструкцию в целом, например устройство для настройки на заданный размер шлифования и автоматического выключения станка по достижении нужного размера.

Заканчивая описание станков для плоского шлифования свободным абразивом, необходимо

отметить, что, несмотря на то, что кинематика их, так же как и кинематика станков для шлифования абразивным инструментом, оказывает большое влияние на производительность и другие показатели процесса шлифования, — этот вопрос изучен весьма слабо.

16-7. ПЛОСКОЕ ШЛИФОВАНИЕ ПЕРИФЕРИЕЙ КРУГА

Преимуществом способа шлифования периферией круга перед другими способами обработки плоских и фасонных поверхностей является высокая точность при сравнительно небольшом нагреве обрабатываемых деталей. Плоское шлифование торцом круга, особенно часто применяющееся при предварительном шлифовании металлов и некоторых неметаллических материалов, имеет ограниченное распространение в производстве радиокерамики.

Во всех шлифовальных станках главным движением резания является вращение шлифовального круга, окружная скорость которого измеряется в *м/сек*. В отличие от других групп станков, шлифовальные станки имеют от двух до трех видов подачи. Например, плоскошлифовальные станки с прямоугольным столом, работающие периферией круга, имеют три подачи:

а) главное движение подачи в виде возвратно-поступательного прямолинейного движения стола с установленными на нем обраба-

тываемыми изделиями — продольная подача v_n , измеряемая в м/мин (рис. 16-13);

б) поперечное периодическое перемещение бабки шлифовального круга или стола — поперечная подача l_1 , измеряемая в миллиметрах на один ход стола;

в) вертикальное перемещение шлифовального круга (после обработки всей плоскости) — подача l_2 на глубину, измеряемая в миллиметрах.

Существует три основных способа шлифования периферией круга:

1) шлифование многократными поперечными проходами (рис. 16-14, а);

2) шлифование без поперечной подачи, в подрезку (рис. 16-14, б);

3) шлифование ступенчатым кругом (рис. 16-14, в).

Шлифование поперечными проходами наиболее часто применяется при обработке керамических деталей. При этом способе поперечная подача осуществляется после каждого хода стола, при котором снимается слой, соответствующий по толщине вертикальной подаче. После прохода всей обрабатываемой поверхности круг снова перемещают на нужную глубину и так до удаления всего припуска. Этот способ обеспечивает получение точных плоскостей при высокой производительности.

Шлифование в подрезку применяется при обработке узких планок, ширина которых меньше ширины круга, и

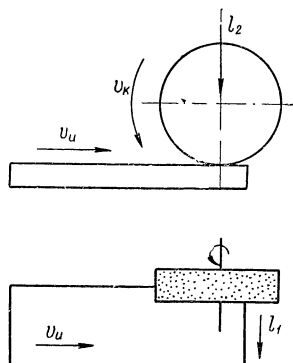


Рис. 16-13. Схема движений в плоскошлифовальном станке с прямоугольным столом, работающим периферией круга.

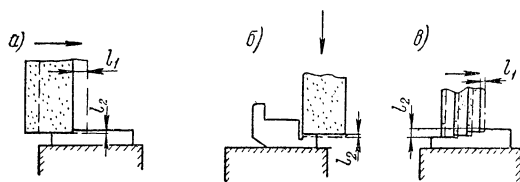


Рис. 16-14. Основные способы шлифования периферией круга: а — многократными проходами; б — в подрезку; в — ступенчатым кругом.

особенно в тех случаях, когда шлифуемая плоскость ограничена бортиками. Этот способ используется при шлифовании некоторых установочных деталей (рис. 16-14, б). При шлифовании в подрезку круг изнашивается неравномерно и требует частой заправки, что снижает производительность и ухудшает точность обработки.

Шлифование ступенчатым кругом (глубинный способ шлифования) производится с большой подачей на глубину,

чаще всего равной всему припуску, и малой поперечной подачей. Последняя ступенька круга обычно снимает небольшой слой. При шлифовании радиокерамических деталей этот способ применяется редко.

Шлифование радиокерамики периферией круга производится на обычных станках, предназначенных для шлифования металлов, и чаще всего на станках с прямоугольным столом, совершающим возвратно-поступательное движение. Наиболее широко применяется станок модели 371, общий вид которого показан на рис. 16-15, а кинематическая схема — на рис. 16-16.

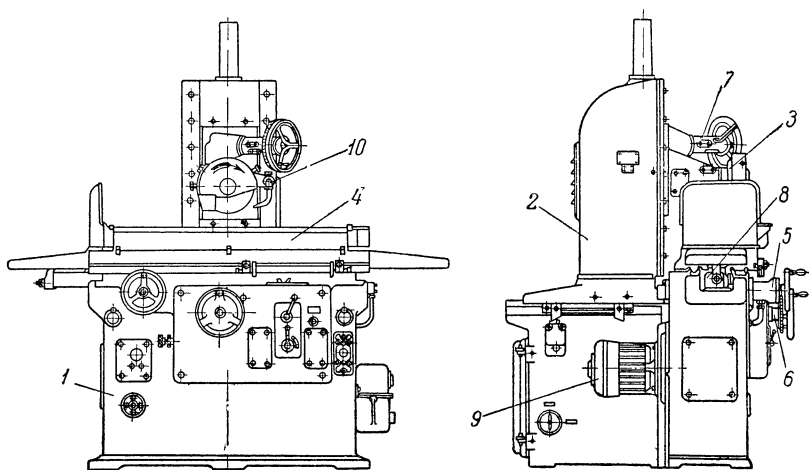


Рис. 16-15. Общий вид станка модели 371-M-1.

1 — станина; 2 — колонка; 3 — шлифовальная бабка; 4 — стол; 5 — механизм ручного перемещения стола; 6 — механизм ручного перемещения поперечной подачи; 7 — механизм ручного перемещения вертикальной подачи; 8 — гидравлическая система; 9 — электрооборудование; 10 — система охлаждения.

Станок состоит из следующих основных узлов: станины 1 (рис. 16-15), колонки 2, шлифовальной бабки 3, стола 4, механизмов ручного перемещения стола 4 и поперечной и вертикальной подач 6 и 7, гидравлической системы 8 для перемещения стола и поперечной подачи, электрооборудования 9 и системы охлаждения 10.

Шлифовальный круг станка 1 (рис. 16-16) вращается встроенным в шпиндель электродвигателем 2. Механизм поперечной подачи позволяет осуществлять подачу вручную и автоматически. Ручная подача производится от маховичка 3, закрепленного на конце винта 4; при вращении последнего перемещается гайка 5, жестко связанная с плитой 6, на которой установлена колонка с шлифовальной бабкой. Автоматическая подача осуществляется от гидропривода ручным реверсированием.

На станках данного типа производится обработка плоскостей деталей сложной конфигурации, например установочной детали «мостик», у которой обрабатываются четыре плоскости (рис. 16-17, а).

Такие детали обрабатываются в специальных приспособлениях, устанавливаемых на магнитной плите, одна из конструкций которых представлена на рис. 16-17, б. В этом приспособлении обрабатываются плоскости *A* и *B*.

Кроме того, на указанных станках производится окончательная обработка деталей простой конфигурации при необходимости высокой точности размеров (допуски в пределах нескольких сотых миллиметра). Такая точность пока не обеспечивается на станках для шлифования свободным абразивом. Так, например, при обработке прямоугольных керамических пластин с габаритными размерами $20 \times 4 \times 0,3$ мм для пьезоэлементов первая плоскость их шлифуется свободным абразивом, а вторая плоскость и торцы — шлифовальными кругами.

Закрепление таких мелких деталей на станках при шлифовании их периферией круга производится либо зажимом в приспособлениях типа тисков, либо приклеиванием к металлическим плиткам, которые устанавливаются на магнитной плите станка.

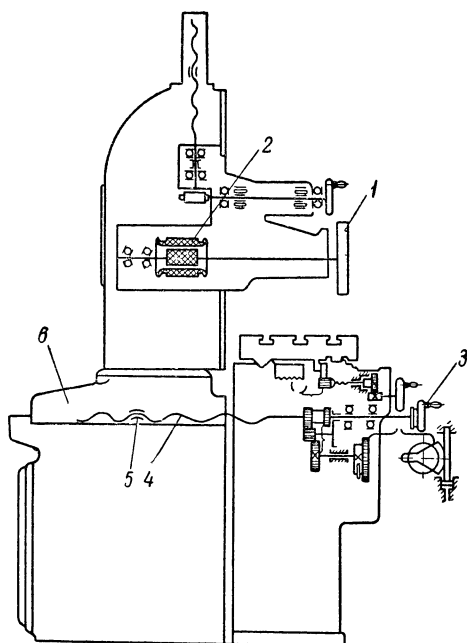


Рис. 16-16. Кинематическая схема станка модели 371-М-1.

1 — шлифовальный круг; 2 — электродвигатель; 3 — маховичок ручной подачи; 4 — винт; 5 — гайка; 6 — плита.

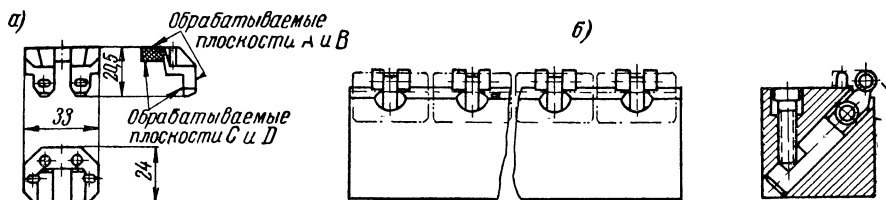


Рис. 16-17. Эскиз обрабатываемой детали (а) и приспособления для плоского шлифования (б).

Прочные детали больших габаритов могут быть непосредственно установлены на магнитной плите и укреплены с помощью металлических упорных планок с вырезами, соответствующими форме обрабатываемых деталей.

На производительность и точность обработки шлифованием абразивными кругами оказывает существенное влияние род абразива, связка, зернистость, твердость круга и структура. Имеют также большое значение скорость резания, величины подачи и охлаждающая жидкость.

Проведение исследования по плоскому шлифованию периферией абразивного круга материалов УФ-46, Б-17 (прессованный), Б-17 (литой), Т-150 и Т-1600, охватывающих по твердости почти весь диапазон находящихся в производстве радиокерамических материалов, а также литературные данные и опыт работы радиокерамических заводов — разрешают сделать следующие выводы.

1. Абразивные круги из карбида кремния обеспечивают вполне удовлетворительные технологические и экономические показатели при шлифовании большей части радиокерамических материалов. Исключение составляют наиболее твердые — высокоглиноземистые материалы, шлифование которых этими кругами возможно только при низких режимах.

Применение алмазных кругов позволяет вдвое повысить производительность шлифования высокоглиноземистых материалов и в 300—400 раз увеличить удельную производительность кругов (отношение объема сошлифованного материала к объему израсходованного круга) по сравнению с показателями шлифования кругами из карбида кремния.

Электрокорундовые и монокорундовые круги непригодны для шлифования большей части радиокерамических материалов. Наиболее мягкий материал Т-1600 поддается шлифованию монокорундовыми кругами, но при режимах более низких, чем режимы, применяемые при шлифовании кругами из карбида кремния.

2. Для шлифования керамических материалов могут быть использованы круги как на керамической, так и на бакелитовой связке.

Круги на бакелитовой связке, при прочих равных условиях, позволяют вести шлифование при более высоких режимах, чем круги на керамической связке, что обеспечивает большую производительность. Однако по удельной производительности круги на бакелитовой связке уступают кругам на керамической связке.

Кроме того, бакелитовая связка дает возможность шлифовать весьма хрупкие материалы кругами со сравнительно крупным зерном, например № 16 для материала Т-150. Это обусловлено большей упругостью бакелитовой связки по сравнению с керамической. Благодаря такой упругости эта связка несколько уменьшает ударную нагрузку на частицы обрабатываемого материала со стороны абразивных зерен, т. е. создает условия для более плавного их внедрения в материал.

Из кругов на керамической связке только мелкозернистые позволяют успешно шлифовать весьма хрупкие материалы (например, материал Т-150 можно с достаточно высокой производительностью шлифовать лишь кругами зернистостью не более № 6).

3. Большая часть радиокерамических материалов вполне удовлетворительно шлифуется кругами зернистостью № 16—6. Для наименее хрупких, например, стеатитовых материалов предпочтительней круги зернистостью № 16, для более хрупких — зернистостью № 6. Отдельные материалы, например Б-17, можно шлифовать также кругами зернистостью № 25 и 32, но при режимах более низких, чем при круге зернистостью № 16.

4. Наиболее высокие показатели шлифования по производительности, удельной производительности и мощности почти для всех материалов обеспечивают круги твердостью МЗ при керамической связке и СМ1—СМ2 — при бакелитовой.

Повышение твердости кругов на один-два порядка допустимо только при шлифовании наименее твердых материалов, например Т-1600.

Понижение твердости кругов до М1—М2 при керамической связке и М1—М3 при бакелитовой приводит к уменьшению их удельной производительности.

В случае шлифования наиболее хрупких материалов твердость кругов, при их прочих равных характеристиках, должна быть понижена.

5. Наиболее предпочтительными для шлифования радиокерамики являются круги со структурой № 6—10. Более плотные структуры приводят к повышенному разогреву и растрескиванию материалов. Круги со структурой № 11 и 12 дают также высокие показатели шлифования, однако применение их ограничено из-за отсутствия массового выпуска.

6. Чистота шлифования зависит в основном от обрабатываемого материала и в незначительной мере — от характеристик шлифовального круга (в пределах зернистости № 16—6). После двух-трех чистовых проходов с вертикальной подачей, равной 0,01 мм, или примерно такого же количества «выхаживающих» (без вертикальной подачи) проходов на радиокерамических материалах достигается 6—8-й класс чистоты.

7. Окружная скорость круга должна быть наибольшей, допускаемой прочностью круга, т. е. до 35 м/сек для кругов на керамической связке и до 50 м/сек — на бакелитовой. Желательно сохранение постоянства скорости по мере износа круга, что может быть достигнуто увеличением числа оборотов. Отсутствие плоскошлифовальных станков с приводом, имеющим регулировку чисел оборотов круга, вынуждает работать на скоростях резания в пределах 25—35 м/сек.

Продольная подача обычно равна 15—20 м/мин. Поперечная подача выбирается в пределах 1—2 мм на ход станка в зависимости от заданной чистоты поверхности. Чаще всего работают при подаче 1,2—1,5 мм/ход. Вертикальная подача устанавливается максимально допустимая для данного материала и инструмента для шлифования без сколов.

При правильно выбранных кругах рекомендуется наибольшая вертикальная подача для высокоглиноземистых материалов —

0,02—0,03 мм, для материалов типа Б-17 — 0,1—0,15 мм, Т-150 — 0,05—0,1 мм, а для Т-1600 возможны подачи в 0,5 мм и более.

Чистовое шлифование производится при подачах, равных 0,01—0,02 мм.

8. Шлифование радиокерамики должно производиться при обильном непрерывном охлаждении. Желательно кроме обычной подачи охлаждающей жидкости к периферии круга осуществить дополнительный подвод двух струй несколько меньшего сечения, чем основная, с торцов круга непосредственно в зону резания. Производительность насоса, установленного на станке типа 371, достаточна для этой цели. В качестве охлаждающей жидкости следует применять воду, а для предохранения частей станка от коррозии добавлять в нее 0,5—1% кальцинированной соды. Большая концентрация содового раствора, особенно для кругов на бакелитовой связке, вредна.

16-8. КРУГЛОЕ ШЛИФОВАНИЕ

Из известных методов круглого шлифования радиокерамических деталей наибольшее распространение получило наружное бесцентровое шлифование. Этим методом производится окончательная обработка различного размера трубок и осей: от небольших диаметром 2—3 мм и длиной 8—10 мм до крупных длиной 1 м и более и диаметром в несколько десятков миллиметров.

Наружным круглым шлифованием в центрах обычно выполняется предварительная обработка осей и труб для устранения эллиптичности, стрелы прогиба и прочих дефектов формы, приобретаемых в результате обжига, которые, как известно, не могут быть устранены при бесцентровом шлифовании. Окончательная обработка в размер производится на бесцентровых станках.

Внутреннее круглое шлифование имеет сравнительно небольшое распространение и производится для получения отверстий точных размеров.

Бесцентровое круглое шлифование

Схема работы бесцентрового круглошлифовального станка представлена на рис. 16-18. Станок имеет два абразивных круга, вращающихся в одном направлении, из которых круг 1 — шлифующий, а круг 2 — ведущий. Шлифуемая деталь 3 лежит между обоими кругами, опираясь на нож 4. Ведущий круг, имеющий окружную скорость v_2 , равную 10—50 м/мин, вращает деталь (круговая подача), а шлифующий круг, которому сообщается окружная скорость v_1 , равная 30—40 м/сек, производит обработку детали. Опорный нож на станках, применяемых для шлифования керамики, обычно изготавливают из твердого сплава.

Известны два метода работы на бесцентровых станках — шлифование на проход (сквозной подачей) и шлифование врезанием (поперечной подачей).

При шлифовании на проход обрабатываемая деталь помимо вращения получает еще осевое перемещение между кругами (продольная подача), благодаря которому деталь постепенно выходит из зоны станка, освобождая место для следующей заготовки. Это движение достигается поворотом оси ведущего круга в вертикальной плоскости; ее поворачивают на $0,5\text{--}1,5^\circ$, а при грубой обработке до 6° . Как видно из схемы на рис. 16-18, окружная скорость детали $v_u = v_2 \cos \alpha$, а скорость продольной подачи $l = v_2 \sin \alpha$. Следовательно, при постоянной скорости ведущего круга v_2 скорость продольной подачи детали тем больше, чем больше угол α .

При шлифовании длинных осей к стенкам пристраивается направляющее приспособление 5 на входе и выходе детали, одна из конструкций которого, примененная при шлифовании керамических осей длиной 1 м, показана на рис. 16-19. Приспособление состоит из корпуса 1, направляющих планок 2, регулировочных винтов 3. Нож 4 при использовании приспособления закрепляется непосредственно на нем.

Шлифованием на проход обрабатываются цилиндрические детали постоянного диаметра по всей длине, а также цилиндрический участок наибольшего диаметра у ступенчатых деталей. При таком методе работы ведущему кругу придается (правкой алмазом) форма гиперболоида вращения, чтобы обеспечить контакт его с цилиндрической деталью по линии, а не в одной точке. Для обеспечения цилиндричности обрабатываемая деталь должна быть установлена несколько выше центра шлифовального и ведущего кругов — примерно на $0,15\text{--}0,25$ диаметра детали, но не более $10\text{--}12$ мм, во избежание вибрации.

Для бесцентрового шлифования коротких (не длиннее ширины круга) цилиндрических деталей с головкой и буртиками, диаметр которых больше диаметра шлифуемого участка, а также конических деталей — применяется способ шлифования врезанием. В этом случае деталь, подаваемая сверху, получает лишь вращательное движение, опираясь на нож. Ось ведущего круга устанавливается либо горизонтально, либо с небольшим наклоном ($\alpha \leq 1^\circ$) с целью прижатия шлифуемой детали к упору. Для получения заданного размера детали бабке ведущего круга сообщается радиальное перемещение.

Основными преимуществами бесцентровошлифовальных станков по сравнению с центровыми шлифовальными станками являются:

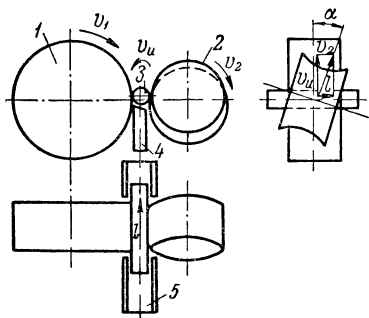


Рис. 16-18. Схема работы бесцентрового круглошлифовального станка.

1 — шлифовальный круг; 2 — ведущий круг; 3 — шлифовальная деталь; 4 — нож; 5 — направляющее приспособление.

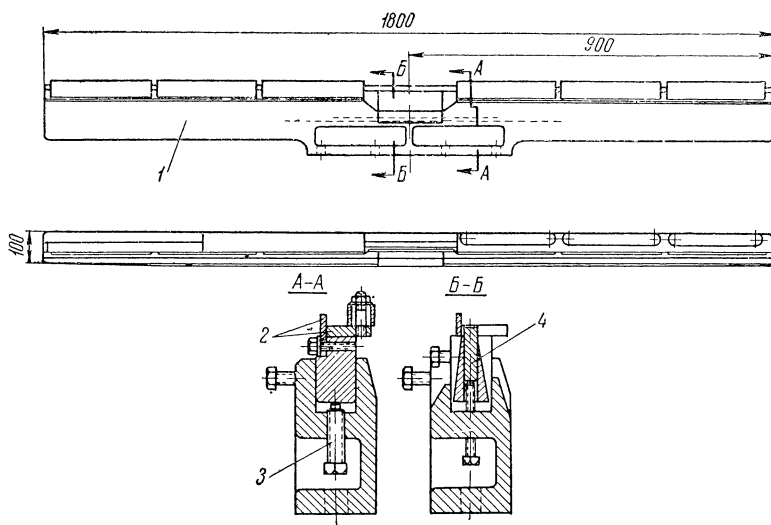


Рис. 16-19. Приспособление для бесцентрового шлифования длинных осей.

1 — корпус; 2 — направляющие планки; 3 — регулировочные винты; 4 — нож.

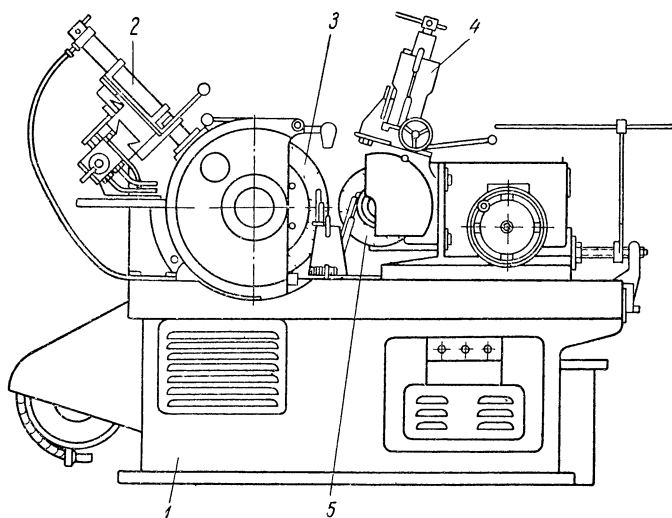


Рис. 16-20. Бесцентровошлифовальный станок модели 3180.

1 — станина; 2 — правящее приспособление для шлифовального круга;
3 — шлифовальная бабка; 4 — устройство для правки ведущего круга;
5 — бабка ведущего круга.

- а) более высокая производительность из-за резкого уменьшения вспомогательного времени;
- б) меньший припуск на обработку, так как деталь самоцентрируется;
- в) возможность шлифования деталей очень малого диаметра;
- г) допустимость обслуживания рабочими невысокой квалификации.

Для шлифования радиокерамических деталей наибольшее применение имеет универсальный бесцентровошлифовальный станок модели 3180, схематический чертеж которого представлен на рис. 16-20.

Основными частями станка являются станина 1, правящее приспособление шлифовального круга 2, бабка шлифовального круга 3, устройство для правки ведущего круга 4, бабка ведущего круга 5. На станке возможно шлифование деталей диаметром от 5 до 75 мм. Припуск на обработку при бесцентровом шлифовании допустим в 0,4—0,5 мм. Поверхность заготовки может быть обработана весьма грубо, однако форма ее должна быть выдержана с достаточной точностью.

Шлифование производится кругами из карбида кремния зернистостью № 25—16 для предварительного шлифования и № 12—10 для окончательного. Шлифовальные круги по твердости выбираются в зависимости от твердости обрабатываемого материала, чаще всего из числа среднемягких (СМ). Шлифование производится при обильной подаче охлаждающей жидкости. Величина поперечной подачи устанавливается: при предварительном шлифовании 0,03—0,1 мм и при окончательном 0,005—0,02 мм.

Круглое шлифование в центрах

Как указывалось выше, этот вид шлифования в большинстве случаев используется для оформления заготовок деталей, окончательная обработка которых производится на бесцентровошлифовальных станках. В отдельных случаях детали, чаще всего сложной конфигурации, подвергаются предварительной и окончательной обработке в центрах.

Обработка керамических деталей выполняется на обычных круглошлифовальных станках, предназначенных для шлифования металлов. При шлифовании деталей длиной до 500 мм используются универсальный станок модели 312-М или простой модели 3153-М, внешний вид которого показан на рис. 16-21. Отличие их заключается в том, что в универсальных станках не только стол может поворачиваться вокруг вертикальной оси, но также шлифовальная и передняя бабка, что позволяет шлифовать на этих станках конусные поверхности с большим углом при вершине и торцовые поверхности. Кроме того, универсальный станок снабжен приспособлением для внутреннего шлифования.

Основными узлами круглошлифовального станка являются: станина, рабочий стол, передняя бабка (бабка изделия), шлифовальная бабка (бабка шлифовального круга), задняя бабка, привод стола и привод поперечного движения шлифовальной бабки.

В практике радиокерамических производств для предварительного наружного круглого шлифования иногда используют токарные станки, оснащенные шлифовальной головкой, закрепленной на суппорте станка.

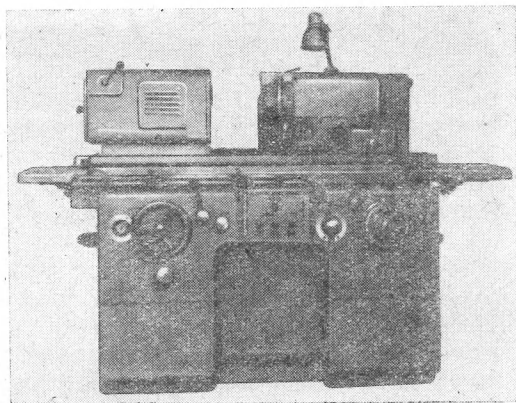


Рис. 16-21. Круглошлифовальный станок модели 3153-М.

Шлифуемые керамические детали типа осей закрепляются в центрах с помощью поводковой шайбы, либо с одной стороны в самоцентрирующем трехкулачковом патроне, а с другой — в центре. Детали с предварительно обработанным отверстием шлифуются на специальных оправках.

Длинные оси устанавливаются дополнительно в люнетах, количество которых зависит от длины. Для деталей диаметром 20—25 мм люнеты устанавливаются через 150—200 мм длины.

Почти все изложенные выше соображения по выбору шлифовального круга для плоского шлифования периферией круга остаются в силе и при выборе инструмента для круглого шлифования в центрах. Твердость круга может быть повышена на одну ступень.

Скорость шлифовального круга v_k устанавливается порядка 30—35 м/сек; скорость изделия $v_{и}$ — примерно 5—10 м/мин; продольная подача 0,15—0,4 ширины круга на один оборот изделия. Поперечная подача — от 0,01 до 0,1 мм в зависимости от обрабатываемого материала.

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ И ПАЙКА РАДИОКЕРАМИКИ

17-1. МЕТАЛЛИЗАЦИЯ РАДИОКЕРАМИКИ

Металлические покрытия на поверхности керамики служат в качестве электродов конденсаторов, витков катушек индуктивностей, а также могут быть промежуточным слоем для соединения керамики с металлической арматурой посредством пайки.

Покрытия, применяемые для изготовления конденсаторов и катушек индуктивности, должны обладать большой электропроводностью при малой толщине. Покрытия этого типа получают из малоокисляющихся металлов с высокой электропроводностью (серебро, золото и др.).

Покрытия, предназначенные для герметизированных узлов и спаивания с металлической арматурой, должны иметь большую прочность сцепления с керамикой, а высокая электропроводность слоя в этом случае не является обязательной. В качестве материалов таких покрытий, помимо серебра, золота и меди, могут применяться никель, молибден, железо и др.

Нанесение металлических покрытий

Металлические покрытия наносят на керамику различными способами:

- 1) путем вжигания пасты;
- 2) путем испарения и конденсации металла в вакууме;
- 3) методом химического осаждения металлов.

Металлизация путем вжигания паст. Наибольшее распространение в производстве радиокерамики получило вжигание паст на основе благородных металлов и, в частности, серебра.

Серебряные пасты содержат окись или углекислое серебро либо мелкодисперсное металлическое серебро, плавни и органические разбавители.

Приготовление паст заключается в помоле и смешении заранее подготовленных компонентов до получения однородной суспензии.

Помол и смешение производятся в шаровой мельнице в течение 40—60 *час*. Предварительный помол твердых компонентов в вибромельницах и последующее смешение всех компонентов в шаровой мельнице позволяют сократить время приготовления пасты до 10 *час*.

Паста на изделия может наноситься: пульверизатором, вручную кисточкой и на специальных приспособлениях, различных по конструкции и принципу действия. Подсушенное на воздухе или в термостате (при 80—100° С) покрытие вжигается в муфельных или конвейерных электрических печах в окислительной атмосфере. Температура вжигания наиболее употребительных паст достигает 800—850° С. Однако имеются пасты, температура вжигания которых

находится в пределах 500—700° С. Такое различие температур вжигания зависит от состава плавня и температуры его плавления.

Время вжигания пасты зависит от габаритов изделия и термостойкости керамического материала и может находиться в пределах от 2,5 до 20 час.

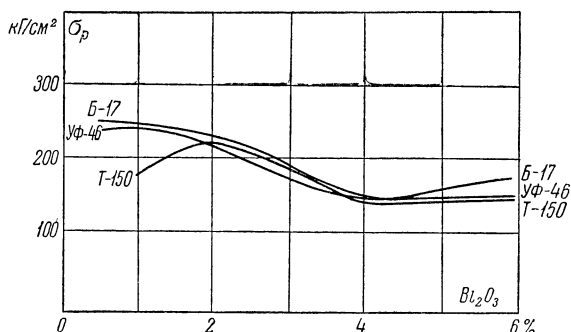


Рис. 17-1. Зависимость прочности сцепления серебряного покрытия с керамикой от содержания плавня в пасте.

Установлено, что прочность сцепления серебра, полученного методом вжигания, зависит от ряда факторов:

- 1) вида и содержания плавня в пасте;
- 3) температуры вжигания пасты;

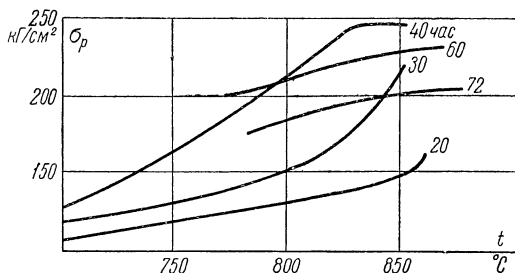


Рис. 17-2. Зависимость прочности сцепления серебряного покрытия с керамикой Т-150 от температуры вжигания и времени помола пасты.

2) тонины помола твердых компонентов пасты (от времени помола);

4) состава керамического материала.

На рис. 17-1 и 17-2 приведены зависимости прочности сцепления серебряного покрытия с керамикой от состава керамики, содержания плавня в пасте, а также от времени помола и температуры вжигания пасты.

Достаточно высокая электропроводность серебряного слоя обеспечивается при толщине его 3—5 мк. Однако при пайке выводов к металлизированной керамике происходит растворение серебра в припое, что вынуждает увеличивать толщину серебряного покрытия. Для изделий, подвергающихся пайке, необходимо иметь покрытие толщиной 10—20 мк, а иногда и 40 мк (крупногабаритные детали с большой площадью припайки). Чтобы получить покрытие толщиной 15—25 мк, требуется трехкратное нанесение пасты, содержащей 63,5—66% металлического серебра. Если в пасте содержится 50—54% серебра, то указанную толщину удастся получить лишь при четырехкратном серебрении.

Помимо серебра, для металлизации керамики могут использоваться платина, золото и палладий — металлы, обеспечивающие наилучшую надежность керамических конденсаторов в условиях повышенных температур и высокой влажности. Принципы, которые лежат в основе рецептуры и технологии приготовления паст на основе этих металлов, а также приемы металлизации ими керамических изделий те же, что и в случае серебряных паст. Пасты могут быть приготовлены с содержанием металлов до 65%. Достаточно высокая электропроводность слоя металла на керамике достигается при двукратном нанесении и вжигании паст этого вида.

Высокие температуры плавления платины (1770° С) и палладия (1550° С) открывают возможность вжигания металлического покрытия одновременно с обжигом керамики. В этом случае пасты наносятся на необожженные керамические заготовки.

Технология металлизации неблагородными металлами сводится к приготовлению суспензии порошков металлов (Мо, Fe, смеси Fe—Ni) на б и н д е р е (органическом растворителе и связке), нанесению суспензии на керамическую деталь и вжиганию покрытия при высоких температурах в восстановительной газовой среде.

В смесь вводится ректификат из расчета 45 г спирта на 100 г твердых компонентов. Помол и смешение компонентов пасты производятся в течение 50—60 час в шаровой мельнице. Паста на поверхность керамики наносится дважды, с обязательным вжиганием каждого слоя в водороде или в среде ф о р м и р г а з а (70% азота и 30% водорода) при температуре 1200—1450° С.

Металлические покрытия на основе Мо, Fe—Ni и некоторые другие усиливаются слоем никеля, меди или железа. Последние хорошо смачиваются припоями, что является очень существенным при создании узла герметизации. Усиление производится путем вжигания пасты на основе железного или никелевого порошка и биндера. Вжигание этого покрытия осуществляется при температуре 1200—1250° С в защитной атмосфере. Высокие температуры вжигания необходимы для обеспечения прочного сцепления покрытия с керамикой. Широко используются для этой цели гальванические покрытия, а также нанесение с помощью химических методов (химическое никелирование).

Металлизация путем испарения и конденсации металла в вакууме. Путем испарения и конденсации металла в вакууме могут быть получены покрытия из серебра, алюминия и золота. Нанесение металлических покрытий этим способом выполняется при пониженных давлениях (10^{-2} мм рт. ст.), когда испарение металлов происходит при сравнительно невысоких температурах. Такие покрытия характеризуются малой толщиной и небольшой прочностью сцепления с керамикой. В связи с необходимостью сложного оборудования этот способ металлизации не нашел широкого применения.

Металлизация методом химического осаждения металлов. Таким путем могут быть получены покрытия из серебра, меди и никеля. Для нанесения металла методом химического осаждения необходимо предварительно активировать поверхность керамики. Активирование поверхности при химическом никелировании производится слабым раствором хлористого палладия, при химическом меднении и серебрении — азотнокислым серебром или хлористым оловом.

Рецептура раствора для химического никелирования керамики следующая: хлористый никель 20 г/л, гипофосфит кальция 10 г/л, уксуснокислый натрий 8 г/л; рН раствора 4,5—5,5. Температура раствора при химическом никелировании должна быть 80—85° С.

Никелевые покрытия характеризуются высокой прочностью сцепления с керамикой, в отличие от медных и серебряных. Последние имеют значительно меньшую прочность сцепления по сравнению с покрытием из серебра, полученным путем вжигания паст.

Усиление металлических покрытий

Гальваническое меднение производится по серебряному покрытию, полученному путем вжигания. Таким образом увеличивается толщина проводящего покрытия, например, витков гетеродинных катушек или серебряных слоев на поверхности изоляторов. В последнем случае слой меди наносится с целью защиты серебра от растворения припоем в процессе пайки. Толщина медного покрытия на катушках в зависимости от заданной добротности может достигать 90 мк. Толщина медного покрытия на изоляторах доводится до 10—15 мк.

Для нанесения гальванических покрытий применяется слабокислый электролит следующего состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 200 — 250 г/л; H_2SO_4 — 0,6—1,0 г/л; этиловый спирт — 5 см³/л.

Плотность тока при меднении составляет 2,5—3,0 а/дм². Меднение производится с реверсированием тока, т. е. периодическим изменением его направления. Время прямого тока 10 сек, время обратного тока 1 сек. Длительность меднения колеблется от 30 мин до нескольких часов в зависимости от заданной толщины слоя меди.

Применение слабокислых ванн вызвано тем, что даже кратковременное пребывание серебрянных керамических изделий в щелочной и кислой средах приводит к ослаблению прочности сцепления серебряного покрытия с керамикой.

Перед меднением поверхность должна быть обезжирена и декапирована пятипроцентным раствором серной кислоты. После меднения детали тщательно промываются и сушатся в термостате до полного удаления влаги.

17-2. ПАЙКА РАДИОКЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Технология изготовления подавляющего большинства радио-керамических изделий включает операцию пайки, которая обеспечивает надежный механический и электрический контакт; кроме того, с ее помощью создаются герметичные конструкции.

В зависимости от рабочей температуры детали при пайке используются мягкие или твердые припой.

Мягкими припоями называются сплавы с температурой плавления до 350° С. К ним относятся припои на основе свинца и олова: ПОС-40 и ПОС-61, широко используемые в ряде производств. Эти припои технологичны, хорошо растекаются по серебряным и медным покрытиям. Однако тонкое серебряное покрытие (10—30 мк), полученное путем вжигания пасты, частично растворяется в этих припоях, что приводит к ухудшению электрического и механического контактов и потере герметичности. Это заставляет применять специальные припои для посеребренной керамики.

Составы и некоторые характеристики таких припоев, применяемых в производстве радиокерамики, приведены в табл. 17-1.

Таблица 17-1

Состав и характеристики припоев для посеребренной радиокерамики

Марка припоя	Содержание металла, %						Температура начала плавления, °С	Температура конца плавления, °С	Примерная температура пайки, °С
	Pb	Sn	Sb	Ag	Cd	Ni			
ПОС-40	58,5	40	1,5	—	—	—	183	235	260—300
ПОС-61	39,2	60	0,8	—	—	—	183	—	220—250
ПОСК-50	33	50	—	—	17	—	142	—	180—190
ПСр-2	63	30	—	2	5	—	183	225	280—300
ПСр-3,5	94,3	2	—	3,5	—	0,2	317	320	335—350
ПСК-18	82,5	—	—	—	17,5	—	248	—	280—300

Припой ПСр-3,5 применяется для пайки изделий, предназначенных на рабочие температуры до 200°С, припой ПСК-18 — до 150°С. На рабочие температуры до 125° С могут использоваться остальные припои, за исключением ПОСК-50, рассчитанного на рабочую температуру 85° С.

Пайка керамики обычно производится электропаяльником мощностью не более 80 вт. Время пайки при этом должно быть минимальным (не более 5 сек). Обязательное выполнение этих двух требований связано с тем, что длительное воздействие расплавленного

припой приводит к полному растворению серебряного покрытия. Чем выше температура припоя, тем больше скорость растворения серебра.

В качестве флюсов для пайки серебрянных керамических деталей применяются: раствор канифоли в этиловом спирте, канифоль, флюс ЛТИ и стеариновая кислота.

В ряде случаев пайка керамики производится в конвейерных электрических печах. Перспективным для поточного производства является метод пайки керамических деталей, находящихся в металлических приспособлениях в печах с индукционным нагревом токами высокой частоты. Эти методы резко сокращают время нагрева и пайки деталей. Припои для пайки на таком оборудовании используются в виде фольги и проволоки. Время пайки составляет несколько секунд, а время нагрева — от нескольких минут до нескольких десятков минут в зависимости от габаритов керамических деталей.

Установочные детали, металлизированные неблагородными металлами, могут припаиваться к металлической арматуре мягкими припоями ПОС-40 и ПОС-61, а также твердыми припоями.

В качестве т в е р д ы х п р и п о е в служат сплавы и металлы с температурой плавления выше 600°C . К ним относятся серебро, медь, эвтектика серебра и меди. Пайка твердыми припоями должна производиться в восстановительной среде для защиты от окисления металлического покрытия на керамике и арматуры. Твердые припои допускают рабочую температуру изделий до 200°C и выше.

Особое место занимают способы соединения керамики с металлом с применением ультразвука и активных металлов. Для соединения металла с керамикой с помощью ультразвука используются специальный у л ь т р а з в у к о в о й п а я л ь н и к или ванночка с расплавленным вибрирующим припоем.

Прочное соединение металла с керамикой посредством активных металлов (титана и циркония) основывается на способности их в сочетании с другими металлами смачивать поверхность керамики в вакууме при определенной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

К части первой

- А. И. Августиник, Физическая химия силикатов, Госхимиздат, 1947.
- В. Г. Аветиков, Стеатитовая электроизоляционная керамика, «Вестник электропромышленности», 1954, № 5.
- Н. В. Белов, Кристаллохимия минерализаторов, ДАН СССР, т. 71, № 1, 1950.
- Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов, Физико-химические системы силикатной технологии, Промстройиздат, 1954.
- А. Г. Бетехтин, Курс минералогии, Госгеолтехиздат, 1956.
- Л. М. Блюмин, Глазури, Промстройиздат, 1954.
- Н. П. Богородицкий, Г. В. Бойс, М. Н. Козловская, М. И. Нейман, Механическая прочность радиокерамики в связи с термической обработкой, ЖТФ, 27, № 4, 1957.
- Н. П. Богородицкий, В. В. Пасынков, Материалы в радиоэлектронике, Госэнергоиздат, 1961.
- Н. П. Богородицкий, В. В. Пасынков, Б. М. Тареев, Электротехнические материалы, Госэнергоиздат, 1961.
- Н. П. Богородицкий, И. Д. Фридберг, Электрофизические основы высокочастотной керамики, Госэнергоиздат, 1958.
- Н. П. Богородицкий и Н. Л. Полякова, Диэлектрические потери окиси алюминия, ДАН СССР, т. 95, № 2, 1954.
- Н. П. Богородицкий, Н. Л. Полякова, Г. К. Кириллова, Электротехническая керамика с высокой механической прочностью, изд. Инст. технико-эконом. информации АН СССР, серия 26, № 1543/91, 1954.
- Н. П. Богородицкий, Н. Л. Полякова, Г. К. Кириллова, А. М. Эйделькин, Новые виды электротехнической керамики, «Электричество», 1954, № 7.
- П. П. Будников, Керамическая технология, ч. I, Гостехиздат, 1937.
- П. П. Будников и А. С. Бережной, Реакции в твердых фазах, Промстройиздат, 1949.
- П. П. Будников и К. М. Злочевская, К синтезу магнезиально-глиноземистой шпинели, «Огнеупоры», 1958, № 3.
- И. А. Булавин, О растворимости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в плавнях при обжиге корундовой керамики, сб. научных работ по химии и технологии силикатов, Промстройиздат, 1956.
- И. А. Булавин, О стекловидной фазе корундовой керамики, сб. трудов по химии и технологии силикатов, Промстройиздат, 1957.
- Н. М. Веребейчик, Е. И. Гиндин, В. И. Оделевский, В. Г. Прохвятилов, Новая модификация кристаллического метасиликата магния, Журн. неорг. химии, т. IV, вып. 3, 1959.
- Т. Н. Вербицкая, Вариконды, Госэнергоиздат, 1958.
- Г. Н. Волосевич и Д. Н. Полубояринов, К вопросу о путях регулирования микроструктуры корундовой керамики, ДАН СССР, т. 113, № 1, 1957.

- А. С. Гинзберг. О некоторых искусственных бариевых алюмосиликатах, Изв. Петроградского политехнического института, т. 23, 1915.
- Р. Е. Грин, Минералогия глин, Изд. иностр. лит., 1956.
- ГОСТ 6912-54. Группа А32. Глинозем. Технические условия.
- ГОСТ 7618-56. Группа А51. Шпат плавиковый. Технические условия.
- ГОСТ 4416-218. Группа А44. Мрамор электродный. Технические условия.
- ГОСТ 2149-50. Группа А14. Барий углекислый технический.
- ГОСТ 6138-52. Каолин обогащенный Просяновского, Глуховского и Положского месторождений.
- ГОСТ 7032-54. Группа А51. Глина бентонитовая для тонкой керамики.
- ГОСТ 7618-55. Группа А51. Шпат плавиковый. Технические условия.
- Д. М. Казарновский, Сегнетокерамические конденсаторы, Госэнергоиздат, 1956.
- Г. К. Кириллова, Электрические свойства муллита, ЖТФ, т. 28, 1958.
- Я. В. Ключаров, С. А. Левенштейн, О синтезе магнезиально-глиноземистой шпинели, Физико-химические основы керамики, сб. статей под ред. П. П. Будникова, Промстройиздат, 1956.
- С. А. Кудрина, Влияние поглощающего комплекса на свойства каолина, Труды ГИЭКИ, вып. 1, 1957.
- Г. В. Куколев, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, 1954.
- Г. В. Куколев и К. А. Михайлов, Влияние некоторых добавок на спекание высокоглиноземистых масс, «Огнеупоры», 1959, № 1.
- Г. В. Куколев и Лева, Влияние способа получения и дисперсности глинозема на спекание в присутствии различных добавок, ЖПХ, № 9, 1955.
- Кэмпбелл (ред.), Техника высоких температур, Изд. иностр. лит., 1959.
- П. С. Мамыкин, Огнеупорные изделия, Металлургиздат, 1955.
- К. М. Наделеев и П. Л. Смалин, Сравнительная характеристика тальковых месторождений Восточной Сибири и поисковые критерии маложелезистого талька. Проблемы изучения и развития сырьевой базы слюды, извести и талька Восточной Сибири, Изд. АН СССР, 1958.
- Р. Нидерлейтнер, Непластичные сырьевые материалы керамических масс, Укр. гос. изд. Местпром, 1936.
- А. В. Николаев, Физико-химическое изучение природных боратов, Изд. АН СССР, 1947.
- И. М. Огинский, Огнеупорные глины, Госгеолиздат, вып. 13, 1952.
- Н. М. Павлушкин, Получение сверхпрочного корундового материала, «Стекло и керамика», 1956, № 11.
- Д. Н. Полубояринов, Высокоглиноземистая керамика, «Химическая наука и промышленность», т. III, № 1, 1958.
- Д. Н. Полубояринов и Р. Я. Попильский, О процессе спекания и некоторых свойствах муллита из огнеупорной глины и технического глинозема, ДАН СССР, т. 62, 1948.
- Н. Л. Полякова и И. П. Михайлова, Механическая прочность высокоглиноземистой керамики, «Стекло и керамика», 1954, № 3.
- С. В. Потапенко, Глины и глинистые породы, УССР, 1952.
- Реактивы неорганические, Сборник стандартов, ч. I, Стандартгиз, 1949.
- В. Ф. Самойлов и И. И. Мельников, Каолин, Госгеолиздат, вып. 13, 1952.
- Г. И. Сканава, Физика диэлектриков, т. I, ГТТИ, 1949; т. II, ГТТИ, 1958.
- Г. И. Сканава, Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах и керамических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью, Госэнергоиздат, 1952.
- Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, Сегнетоэлектрики, сб. «Полупроводники в науке и технике», т. 2, Изд. АН СССР, 1958.
- Г. А. Смоленский, А. М. Эйделькин, А. С. Беркман, Керамические материалы высокой механической прочности, «Стекло и керамика», 1949, № 7.

Н. А. Торопов и Ф. Я. Галахов, Новые данные о системе $Al_2O_3-SiO_2$, ДАН СССР, т. 78, № 2, 1951.

Труды Института кристаллографии, вып. 8, Физические свойства синтетического корунда, Изд. АН СССР, 1953.

И. Д. Финкельштейн (ред.), Тальк, сб. статей, Промстройиздат, 1952.

Химические товары, Справочник, Госхимиздат, 1954.

М. Ф. Юкнат, Метод контроля рабочих свойств глин и каолинов по метрическому и пикнометрическому удельным весам, «Стекло и керамика», 1936, № 11.

N. Bower, W. Greig, System $Al_2O_3-SiO_2$, Journ. Amer. Cer. Soc., v. 7, № 4, 1924.

W. M. Jackson, Journ. Amer. Cer. Soc., v. 32, № 9, 1954.

W. Hinz, Vitrokeram, Silikattechnik, № 3, 1959.

Ioshiki, Matsumoto, High-temperature modification of barium feldspar, Journ. Amer. Cer. Soc., v. 34, № 9, 1951.

N. U. Snyder, J. H. König, Wollastonite bodies as low — loss dielectrics, Amer. Cer. Soc. Bulletin, v. 31, № 7, 1952.

К части второй

В. И. Акулов, Современные виброизмельчители без мелющих тел, Промстройиздат, 1958.

И. А. Булавин, Машины для производства тонкой керамики, Машгиз, 1950.

Н. И. Гальперин, А. М. Полоцкий, Исследование процесса измельчения твердых материалов в вибрационных мельницах, «Химическое машиностроение», 1960, № 1.

И. И. Давыдов, И. Н. Соколов, М. Г. Трофимов, П. И. Жукова, А. П. Корощенко, Переработка магнетитовых и шамотных масс на центробежных бегунах модели 115, «Огнеупоры», 1959, № 6.

И. И. Китайгородский, Ц. Н. Гуревич, Интенсификация измельчения глинозема в стекольной и керамической промышленности, «Стекло и керамика», 1959, № 5.

Г. В. Куколев, А. Г. Зелинская, Д. В. Семенова, Об ускорении сухого измельчения огнеупорных материалов в присутствии поверхностно-активных веществ, Бюлл. научно-технич. инф. ВНИИ огнеупоров, Харьков, № 1, 1956.

Г. В. Куколев, А. Г. Зелинская, Д. В. Семенова, Л. Д. Солганик, Е. Я. Балъ, Н. Т. Поленская, Интенсификация тонкого измельчения огнеупорных материалов в заводских шаровых мельницах периодического действия путем поверхностно-активных добавок, Бюлл. научно-техн. инф. Укр. НИИ огнеупоров, Харьков, № 5, 1959.

Г. С. Ходаков, П. А. Ребиндер, Исследование тонкого диспергирования кварца и влияние добавок жидкостей на этот процесс, ДАН СССР, т. 127, № 5, 1957.

И. Я. Юрчак, Р. И. Розенберг, Интенсификация процесса измельчения каменных материалов в шаровых мельницах, Труды ГИКИ, Ленинград, № 7, 1957.

О. Кнапп, Der Stand der Gemengehomogenisierung, Silikattechnik, № 1, 1961.

К части третьей

И. Д. Абрамсон, Органические пластификаторы в технологии синтеркорунда, Труды Керамического института, № 18, 1947.

А. И. Августиник, Об аналогии законов резания металлов и керамических масс, «Вестник инженеров и техников», 1937, № 12.

А. И. Августиник, Керамика, Промстройиздат, 1959.

А. И. Августиник, К теории точки керамических изделий, Труды Ленинградского технологического института, № 2, 1938.

- А. И. Августиник, О механических свойствах глинистых масс и теории резания, Труды Керамического института, вып. 22, 1949.
- А. В. Авдеев и Е. А. Тахер, Удаление связки из керамического полуфабриката, изготовленного литьем из термopластичных шликеров без применения минеральной засыпки, Труды ГИЭКИ, вып. 2, 1957.
- А. В. Авдеев и Е. А. Тахер, Пути совершенствования технологии горячего литья керамических изделий, ЦБТИ электропромышленности, № 15, 1958.
- А. В. Авдеев и Е. А. Тахер, К вопросу об удалении связки из керамического полуфабриката, изготовленного литьем из термopластичных шликеров, Труды ГИЭКИ, вып. 4, 1961.
- А. В. Авдеев, Н. Я. Струсинская, А. Д. Боголепов, Использование масс пониженной влажности в производстве высоковольтных изоляторов, Труды ГИЭКИ, вып. 1, 1956.
- В. Г. Аветиков и Н. П. Родина, Производство стеатитовых изделий методом горячего литья под давлением, ЦБТИ электропромышленности, № 6, 1956.
- В. Г. Аветиков, Механическая обработка керамических изделий, сб. по производству керамических изоляторов, ЦБТИ МЭП СССР, 1946.
- Н. К. Антонович, Установка для непрерывного электрофоретического обезвоживания керамических шликеров, «Стекло и керамика», 1958, № 4.
- А. М. Ахьян, Зависимость структуры фарфоровой массы от способа ее обработки, «Стекло и керамика», 1956, № 8.
- П. П. Баландин, К вопросу о расчете процесса прессования, «Огнеупоры», 1938, № 3.
- В. С. Белая, Новый метод определения пластично-вязких свойств литых термopластичных керамических масс, «Автотракторное оборудование», 1958, № 2.
- Ц. К. Белл, Вибрационное уплотнение порошков, сб. «Процессы керамического производства», Изд. иностр. лит., 1960.
- А. С. Березной, Некоторые вопросы теории прессования огнеупоров, Научные труды ВНИИ огнеупоров, т. XLVIII, вып. 1, 1956.
- А. С. Березной, О зависимости между давлением прессования и пористостью необожженных огнеупоров, «Огнеупоры», 1947, № 3.
- А. С. Берекман, Интенсификация процесса отливки керамических изделий способом электрофореза, Труды ГИКИ, № 20, 1948.
- И. М. Беспрозванный, Физические основы учения о резании металлов, Оборонгиз, 1941.
- П. П. Будников и И. А. Альперович, Физико-химические основы вакуумирования глин и керамических масс, сб. «Физико-химические основы керамики», Промстройиздат, 1956.
- П. П. Будников, И. А. Альперович, Влияние вакуумирования на свойства глин, Труды МХТИ, вып. XIX, 1954.
- П. П. Будников, А. С. Березной, И. А. Булавин, Г. М. Гисик, Г. В. Куколев, Д. Н. Полубояринов, Технология керамики и огнеупоров, Промстройиздат, 1955.
- П. П. Будников, Н. И. Маракueva, С. Г. Тресвятский, Влияние состава связки на свойства шликеров для горячего литья, ЖПХ, т. 34, № 3, 1961.
- И. А. Булавин, Машины для производства тонкой керамики, Промстройиздат, 1955.
- И. А. Булавин, Зависимость пористости керамики от методов формования изделий, Труды МХТИ, вып. XXIV, 1957.
- П. М. Бруслинская, Радиационная сушка прессованных керамических изделий, Труды ГИКИ, № 22, 1949.
- А. М. Вульф, Основы резания металлов, Машгиз, 1947.
- Д. Б. Гинзбург, С. Н. Деликишкин, Е. И. Ходоров и А. Д. Чижский, Печи и сушила силикатной промышленности, Промстройиздат, 1956.

- В. Н. Гончарова, О методе замера бокового давления при прессовке металлокерамических образцов, «Заводская лаборатория», 1948, № 5.
- П. О. Грибовский, Горячее литье керамических изделий, Госэнергоиздат, 1956.
- П. О. Грибовский, К вопросу о структурообразовании керамического полуфабриката, сб. научных трудов по стеклу, Промстройиздат, 1950.
- Р. И. Гулд и Д. Лукс, Опыт контроля свойств пластичных масс для автоматического прессования, сб. «Процессы керамического производства», Изд. иностр. лит., 1960.
- А. М. Даниелян, Теплота и износ инструментов в процессе резания металлов, Машгиз, 1954.
- Б. В. Дерягин и М. А. Кротова, Исследования в области прилипания и клеящего действия, Изд. АН СССР, 1949.
- Б. В. Дерягин, Учение о свойствах тонких слоев воды в применении к объяснению свойств глиняных пород, Труды совещания по инженерно-геологическим свойствам горных пород и методам их изучения, Изд. АН СССР, 1956.
- Г. Н. Дудеров, Практикум по технологии керамики и огнеупоров, Промстройиздат, 1953.
- А. А. Звягильский и М. И. Тамохова, Исследование некоторых процессов гидростатического прессования в резиновых формах, Труды ГИЭКИ, 1960.
- В. Ф. Золотухин, О вакуумной обработке масс в производстве изделий строительной керамики, Труды Харьковского политехнического института, т. XVII, 1958.
- А. И. Носевич, Г. В. Куколев, Г. В. Петров, Применение торфяной вытяжки на жидком стекле как пептизатора для шликера, «Стекло и керамика», 1955, № 2.
- И. С. Кайнарский, К. Б. Малиновский, Электрофорез как метод формования тонкокерамических изделий, «Стекло и керамика», 1958, № 4.
- Н. В. Кальменс, Пластичное прессование на парафиновых пластификаторах, Бюлл. технико-эконом. инф. ИТЭИН, № 9, 1952.
- Н. В. Кальменс, Приборы для измерения текучести и пластичности керамических порошков, Картотека ТЭКСО, серия 16, № 1528/59, 1955.
- Н. В. Кальменс, Прессование керамических деталей на кулачковых прессах-автоматах, Картотека ТЭКСО, серия 19, карта 547/5, 1955.
- Н. В. Кальменс, Применение бегунов при приготовлении пресспорошков на термопластичных пластификаторах, Картотека ТЭКСО, серия 26, карта 67/9, 1955.
- У. Д. Кингери, Давление при формировании керамики, сб. «Процессы керамического производства», Изд. иностр. лит., 1960.
- У. Д. Кингери, Гидростатическое формирование, сб. «Процессы керамического производства», Изд. иностр. лит., 1960.
- Н. А. Кротова, О склеивании и прилипании, Изд. АН СССР, 1956.
- Г. В. Куколев, Я. М. Сыркин, Регулирование свойств керамических масс коллоидно-химическими средствами, «Стекло и керамика», 1954, № 2.
- Г. В. Куколев, Н. В. Пятак, Влияние пептизаторов на производительность ленточного пресса при переработке фаянсовых и каолинитобентонитовых суспензий, «Стекло и керамика», 1959, № 7.
- Г. В. Куколев, А. Н. Король, Применение поверхностно-активных веществ при пластичном способе производства керамических изделий, «Стекло и керамика», 1957, № 9.
- П. Д. Лебедев и Г. К. Филоненко, Сушильные установки, Госэнергоиздат, 1956.
- П. Д. Лебедев и А. А. Щукин, Промышленная теплотехника, Госэнергоиздат, 1956.
- В. И. Лихтман, Н. С. Горбунов, И. Г. Шаталов, П. А. Ребиндер, О вибрационном уплотнении в порошковой металлургии, ДАН СССР, т. 134, № 5, 1960.
- А. В. Лыков, Теория сушки, Госэнергоиздат, 1950.

- А. В. Лыков, Основы теории сушки керамических материалов, «Стекло и керамика», 1950, № 1.
- А. С. Майклс, Реологические свойства водных суспензий, сб. «Процессы керамического производства», Изд. иностр. лит., 1960.
- Х. С. Меджид, Контроль режима в процессах шликерного литья и возникающие при этом затруднения, сб. «Процессы керамического производства», Изд. иностр. лит., 1960.
- Х. Мурнауэр, Необходимый контроль и возникающие трудности в процессе сухого прессования, сб. «Процессы керамического производства», Изд. иностр. лит., 1960.
- М. И. Нейман, Обрабатываемость высокочастотной керамики резанием, Автореферат диссертации, ЛТИ, 1956.
- М. И. Нейман, Прибор для определения предела прочности при изгибе неорганических материалов, изд. Института технико-эконом. информации АН СССР, 1955.
- С. П. Нечипоренко, Основные вопросы теории процессов обработки и формирования керамических масс, Изд. АН УССР, 1960.
- С. П. Нечипоренко, К теории обработки пластичных керамических масс, Изд. АН УССР, 1955.
- С. П. Нечипоренко, Физико-химическая механика дисперсных систем, «Коллоидный журнал», т. XX, № 5, 1958.
- С. П. Нечипоренко, Значение реологических кривых керамических масс для технологии керамики, ДАН СССР, т. 118, № 4, 1958.
- А. И. Новиков, Пластичное формование изделий мономолекулярного состава с применением клея, «Огнеупоры», 1957, № 1.
- Ф. Г. Нортон, Коробление и его контроль, сб. «Процессы керамического производства», Изд. иностр. лит., 1960.
- Ф. Д. Овчаренко, Взаимодействие воды с поверхностью глинистых минералов, «Физико-химические основы керамики», Промстройиздат, 1956.
- Б. Н. Олшанский, Литье под вакуумом изделий санитарностроительного фаянса, «Стекло и керамика», 1959, № 7.
- Р. Я. Певзнер, А. А. Звягельский, С. И. Финкельштейн, Радиационная технология изготовления прессованных электроустановочных изделий, «Стекло и керамика», 1961, № 2.
- И. Я. Пивень, Влияние температуры на структурную вязкость керамических суспензий и скорость набора черепка, «Стекло и керамика», 1959, № 9.
- Р. Я. Попильский, И. Г. Давыдян, Об анизотропности структуры прессованных огнеупорных изделий, «Огнеупоры», 1958, № 8.
- Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский, А. А. Майер, Об изготовлении чистокорундовых изделий из водных суспензий глинозема, Труды МХТИ, вып. XIX, 1954.
- П. А. Ребиндер, Структурно-механические свойства глинистых пород и современные представления физико-химии коллоидов, Труды по инженерно-геологическим свойствам горных пород и методам их изучения, т. I, Изд. АН СССР, 1956.
- И. М. Резников, Учение о резании металлов, Машгиз, 1947.
- Е. Г. Смажевская, Влияние режимов литья под давлением на свойства керамических изделий, Труды ГИЭКИ, вып. III, 1958.
- Е. Г. Смажевская, Исследование процесса горячего литья под давлением керамических изделий, Автореферат диссертации, МХТИ, 1954.
- З. А. Смолькова, Выбор оптимальных режимов сушки керамических изделий по их структурно-механическим параметрам, Автореферат диссертации, 1955.
- П. В. Соколова, Термообработка при отливке изделий санитарного фаянса на конвейере, «Стекло и керамика», 1960, № 1.
- П. Д. Ст. Пьер, Шликерное литье непластичной керамики, сб. «Процессы керамического производства», Изд. иностр. лит., 1960.
- Н. Я. Струтинская, Исследование свойств керамических пресспошковых и процесса прессования электроизоляционных изделий в вакууме, Автореферат диссертации, 1955.

Н. Я. Струссинская, Методы оценки свойств порошков, используемых для изготовления электрокерамических изделий методом прессования, Труды ГИЭКИ, вып. III, 1958.

А. В. Трушин, Пластичность керамических и огнеупорных масс, «Стекло и керамика», 1959, № 9.

С. Г. Туманов, Поведение глин в керамических массах в свете электрохимической коллоидной теории, сб. «Литье фарфоро-фаянсовых изделий и капселей», Гизместпром, 1939.

С. Г. Туманов, М. Х. Кириллова, Влияние отдельных методов обработки на свойства фарфора, «Стекло и керамика», 1955, № 2.

У. А. Уильямсон, Ориентация частиц в глинах и в тонкокерамических изделиях и ее связь с процессами формования, сб. «Процессы керамического производства», Изд. иностр. лит., 1960.

И. Д. Финкельштейн, Технологические процессы при изготовлении изделий по методу литья, сб. «Литье фарфоро-фаянсовых изделий и капселей», Гизместпром, 1939.

Т. Х. Федорова, Изучение процесса влагоотдачи шликера при отливке санитарно-строительных изделий, Автореферат диссертации, 1954.

Т. Х. Федорова, Влияние природы электролита на влагоотдачу литейного шликера, «Стекло и керамика», 1948, № 1.

В. С. Фадеева, Формование керамических изделий из пластичных глиняных масс, «Стекло и керамика», 1957, № 3.

К. Хайд, Вертикальная протяжка непластичных составов, сб. «Процессы керамического производства», Изд. иностр. лит., 1960.

А. Д. Цепин, Влияние пластичной деформации при сушке керамических материалов на свойства готовой продукции, Труды ГИКИ, № 17, 1947.

Б. И. Цесарский, Конструирование и технология прессформ для фарфоровых изделий, Госэнергоиздат, 1951.

А. А. Шумилин, Р. В. Любимов, По поводу статьи «Радиационные методы сушки керамических изделий», «Стекло и керамика», 1949, № 4.

Р. З. Элькинсон, Применение вибрации при оформлении керамических изделий методом литья, «Стекло и керамика», 1959, № 6.

O. Balkar, Vitrikove liti keramických výrobku zu tepla, Sklář a keramik, № 1, 1960.

A. Bahn, H. Blechschmidt, Formgebung unplastischer keramischer Werkstoffe nach Spritzgußverfahren, Silikatechnik, № 9, 1959.

G. Bieler, Etat actuel des connaissances sur le coulage, L'Industrie ceramique, № 50, 1958.

A. Dietzel, H. Mastetzký, Vorgänge beim Wasserentgang aus keramischen Schlicker durch die Gipsform, Berichte der Deutschen keram. Gesellschaft, Bd. 33, № 1—3, 1956.

E. Gruner, Betrachtungen zur Theorie der Plastizität, Berichte der Deutschen keram. Gesellschaft, Bd. 31, № 5, 1954.

T. Haase, Probleme der plastischen keramischen Formgebung, Ziegelindustrie, № 24, 1957.

T. Haase, Die Bildsamkeit plastischen keramischen Massen, Berichte der Deutschen keram. Gesellschaft, Bd. 34, № 2, 1957.

T. Haase, Versuch einer allgemeinen Theorie der Bildsamkeit keramischen Massen, Silikatechnik, № 6, 1952.

T. Haase, Vorgänge beim Trockenpressen, Berichte der Deutschen keram. Gesellschaft, Bd. 37, № 3, 1960.

W. Hagen, Über die Struktur und ihre Beseitigung, Berichte der Deutschen keram. Gesellschaft, Bd. 32, № 4, 1955.

D. Harkerst, R. Herrmann, Untersuchungen an feinkeramischen Gießmassen, Berichte der Deutschen keramischen Gesellschaft, Bd. 33, № 1, 1956.

C. Hyde, J. F. Quirk, W. H. Duckworth, Preparation of dense berillium oxide, Chem. eng. Progress, v. 52, № 19, 1957.

W. Johnston, Dirrik, Isostatic pressing gains favour, Ceramic Age, v. 76, № 5, 1960.

E. P. McNamara, J. E. Comerford, Classification of material organic binders, Journ. Amer. Cer. Soc., № 1, 1945.

F. H. Norton, Elements of Ceramics, Addison Wesley Publishing Co, 1955.

D. E. Parker, How centrifugal casting produces precision shapes, Ceramic Ind., № 5, 1957.

H. Salmang, Die Bedeutung der Oberflächenspannung für das keramische Gießverfahren, Berichte der Deutschen keram. Gesellschaft, Bd. 33, № 3, 1956.

C. C. Freischel, E. W. Emric, Study of several group of organic binders under low pressure extrusion, Journ. Amer. Cer. Soc., v. 29, № 5, 1946.

K. Schwartzwalder, Injection molding of ceramic materials, Amer. Ceram. Soc. Bull., v. 28, № 15, 1949.

G. C. Robinson, J. J. Keilin, The role of water in extrusion and its modification by a surface — active chemicals, Amer. Ceram. Soc. Bull., № 11, 1957.

К части четвертой

А. И. Баркалев и др., Монтаж приборов теплового контроля и авторегуляторов, Госэнергоиздат, 1955.

Е. Л. Берцель, Приготовление керамических масс глазурей, ОНТИ, 1931.

Бюлл. научно-технич. инф., № 3, ВНИИ огнеупоров, Metallurgizdat, 1958.

Бюлл. научно-технич. инф. Укр. НИИ огнеупоров, № 4, Metallurgizdat, 1958.

А. В. Васильев, Руководство по анализу топочных газов, Госэнергоиздат, 1954.

Г. А. Гич, Теория спекания, сб. «Успехи физики металлов», Metallurgizdat, 1956.

А. А. Ермолеев, Теоретические основы теплотехники, Госэнергоиздат, 1957.

А. В. Ерофеев, Электронные приборы теплового контроля и регулирования, Госэнергоиздат, 1951.

Керамические печи, сб. статей, ч. I, Госэнергоиздат, 1932.

Г. Ф. Кнорре, Тепловые расчеты по газовому анализу, Госэнергоиздат, 1947.

М. Д. Кузин и И. И. Пактовский, Теплотехнические контрольно-измерительные приборы, Машгиз, 1955.

М. Д. Кузин и И. И. Пактовский, Теплотехнические контрольно-измерительные приборы, Metallurgizdat, 1949.

Г. В. Куколев, З. И. Симхович, Кинетика и механизм растворения алюмомагнезимальной шпинели, форстерита и хромита в растворе едкого натра, ЖПХ, т. 28, № 4, 1955.

Лабораторные электронагревательные приборы и установки, каталог-справочник, Машгиз, 1955.

П. Д. Лебедев и А. А. Щукин, Промышленная теплотехника, Госэнергоиздат, 1956.

П. С. Мамыкин, Огнеупорные изделия, Metallurgizdat, 1955.

П. С. Мамыкин и К. К. Стрелов, Топки, печи и сушилки огнеупорных заводов, Metallurgizdat, 1950.

Г. А. Муринов, Теплотехнические измерения, Госэнергоиздат, 1958.

М. И. Нейман, Доклады научно-технического совещания по радиоке-рамике, изд. ЛЭТИ им. В. И. Ульянова (Ленина), 1955.

Н. В. Окороков, Электроплавильные печи, Metallurgizdat, 1945.

Б. Я. Пинес, О спекании в твердой фазе, ЖТФ, т. 16, 1946.

Б. Я. Пинес, Спекание, крип, отдых, рекристаллизация и другие явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах, УФН, т. 52, № 4, 1954.

А. В. Сибилев, Электрические печи, ОНТИ — НКТП, 1934.

М. Файнгольд, С. Герцрикен, М. Халецкий, К вопросу о диффузии в смеси порошков, ЖТФ, т. 11, № 13—14, 1941.

И. М. Федорченко, Исследование удельной поверхности металлических порошков, Изв. АН СССР, сер. техн., № 3, 1951.

И. М. Федорченко, Теплота активации процесса поверхностной самондукции металлов, Изв. АН СССР, сер. техн., № 4, 1952.

И. Д. Финкельштейн (ред.), Капсели и каркасные огнеупорные детали, применяемые в керамической промышленности (сб. статей), Промстройиздат, 1956.

Я. И. Френкель, Вязкое течение в кристаллических телах, ЖЭТФ, т. 16, № 1, 1946.

С. Ф. Чистяков, Краткий справочник по теплотехническим приборам и регуляторам, Госэнергоиздат, 1960.

В. Н. Эйтель, Термохимия силикатов, Промстройиздат, 1957.

P. W. Clark, J. White, Some aspects of sintering, Trans. British Cer. Soc., v. 49, № 7, 1950.

J. K. Mackenzie, R. Shuttleworth, A phenomenological theory of sintering, Proc. Phys. Soc., v. 62 B, 1949.

К части пятый

Ф. К. Алейников, Влияние некоторых физико-механических свойств хрупких материалов на процесс их шлифовки, Автореферат диссертации, Институт химии силикатов АН СССР, 1957.

Ф. К. Алейников, Влияние микротвердости абразивного порошка на значение коэффициентов объемной сошлифовываемости, определяемых методом взаимного шлифования, ЖТФ, т. XXVII, № 3, 1957.

С. Г. Ананьин, Н. С. Ачеркан и др., Металлорежущие станки, Машгиз, 1957.

М. Е. Аршанский, Керамические конденсаторы малой реактивной мощности, Госэнергоиздат, 1953.

Х. А. Ахунджянов, Исследование процесса плоского шлифования стекла абразивным инструментом на металлообрабатывающих станках, Автореферат диссертации, Лен. инст. точной мех. и оптики, 1955.

Н. Ф. Баранец, Шлифовальный круг и его выбор, Машгиз, 1943.

Н. И. Волский, Обрабатываемость металлов шлифованием, Машгиз, 1950.

Д. Б. Гогоберидзе, Твердость и методы ее измерения, Машгиз, 1952.

Н. К. Дертев, Некоторые механические свойства поверхностного слоя стекла, Автореферат диссертации, Инст. химии силикатов АН СССР, 1952.

В. А. Дьяконов, Химическое никелирование керамики, сб. «Химическое никелирование деталей», ЦИТЭИН, вып. 3, 1960.

Н. Ю. Икорникова, Хрупкость кристаллов корунда, Труды Института кристаллографии АН СССР, вып. 8, 1953.

Г. М. Ипполитов, Абразивные инструменты и их эксплуатация, Машгиз, 1959.

Т. П. Капустина, Шлифовка керамических материалов свободным абразивом, «Стекло и керамика», 1959, № 6.

Т. П. Капустина, А. А. Быкова, Шлифовка керамических материалов связанным абразивом, «Стекло и керамика», 1959, № 7.

Н. Н. Качалов, Основы процессов шлифовки и полировки стекла, Изд. АН СССР, 1946.

Н. Н. Качалов, Технология шлифовки и полировки листового стекла, Изд. АН СССР, 1958.

Н. Н. Качалов и Л. Ф. Григорьева, Зависимость процесса шлифовки кристаллов от их физико-механических свойств, ДАН СССР, т. 129, № 5, 1959.

Н. Н. Качалов и Л. Ф. Григорьева, О закономерностях процесса шлифовки некоторых кристаллических материалов, «Инженерно-физический журнал», т. 3, № 1, 1960.

- Г. М. К о в а л е н к о, О влиянии шлифовки на диэлектрические свойства поликристаллического титаната бария, Изв. АН СССР, сер. физ., № 3, 1958.
- В. Д. К у з н е ц о в, Поверхностная энергия твердых тел, Гостехиздат, 1954.
- Н. Ф. Л а ш к о, С. В. Л а ш к о - А в а к я н, Пайка металлов, Машгиз, 1959.
- В. В. Л о с к у т о в, Шлифование металлов, Машгиз, 1956.
- Е. Н. М а с л о в, Основы теории шлифования металлов, Машгиз, 1951.
- В. З. П е т р о в а, Исследование упругих и неупругих свойств фарфора в связи с его фазовым составом и напряженным состоянием, Автореферат диссертации, Технологический институт им. Ленсовета, 1959.
- Н. Ф. Р о м а н о в и И. Г. Г р и н ч е н к о, Обработка стеатитовой керамики шлифованием, «Станки и инструменты», 1960, № 5.
- Г. В. У ж и к, Соппротивление отрыву и прочность металлов, Изд. АН СССР, 1950.
- Л. А. Ш р е й н е р, Твердость хрупких тел, Изд. АН СССР, 1949.
- М. П. Я к у б е н я, Э. Н. А л е к с е е в а, Соединение разнородных материалов с помощью активных металлов, Изв. вузов, «Физика», № 1, 1957.
- A. G. P i n c u s, Mechanism of ceramic-to-metal adherence, Ceramic Age, № 3, 1954.
- R e a, R i p p l e, Cutting and grinding Ceramics, American Cer. Soc. Bulletin, № 5, 1957.
-

Богородицкий Николай Петрович, Кальменс Натан Владимирович, Нейман Моисей Исакович, Полякова Наталья Лаврентьевна, Ротенберг Борис Абович, Салитра Дмитрий Борисович, Афанасьева Маргарита Александровна, Фридберг Иллариус Дмитриевич.

РАДИОКЕРАМИКА

М.-Л, Госэнергоиздат, 1963, 555 стр., с рис. 621.315.612.

Редактор *В. В. Пасынков*
Технический редактор *О. С. Житникова*

Сдано в производство 16/XI 1962 г. Подп. к печ. 18/V 1963 г.
М45062. Печ. л. 34,75 + 5 вклеек. Уч.-изд. л. 36,2. Бум. л. 18
Формат 60×90¹/₁₆ Тираж 7000 Цена 1 р. 96 к Зак. 1999.

Ленинградский Совет народного хозяйства Управление целлюлозно-бумажной и полиграфической промышленности Типография № 1 «Печатный Двор» им. А. М. Горького. Ленинград, Гатчинская, 26.

